



Уральский  
федеральный  
университет

имени первого Президента  
России Б.Н. Ельцина

Физико-  
технологический  
институт

**В. И. СОЛОМОНОВ**

**А. В. СПИРИНА**

**С. О. ЧОЛАХ**

# ОПТИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ АТОМОВ, МОЛЕКУЛ И ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Учебное пособие





Министерство науки и высшего образования  
Российской Федерации  
Уральский федеральный университет  
имени первого Президента России Б. Н. Ельцина

В. И. Соломонов, А. В. Спирина, С. О. Чолах

# **ОПТИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ АТОМОВ, МОЛЕКУЛ И ТВЕРДЫХ ТЕЛ**

Учебное пособие

Рекомендовано методическим советом  
Уральского федерального университета для студентов вуза,  
обучающихся по направлению подготовки  
11.04.04 — Электроника и наноэлектроника

Екатеринбург  
Издательство Уральского университета  
2021

УДК 537.33(075.8)

ББК 22.344я73

С60

Рецензенты:

кафедра общей физики ФГБОУ ВО «Уральский государственный лесотехнический университет» (завкафедрой д-р физ.-мат. наук, проф. *М. П. Кащенко*);

ведущий научный сотрудник Института электрофизики УрО РАН, д-р техн. наук *С. Ю. Соковнин*

Научный редактор — проф., д-р физ.-мат наук *В. А. Пустоваров*

Для оформления обложки использовано изображение с сайта <https://clck.ru/XMiDt>

**Соломонов, В. И.**

С60      Оптическая спектроскопия атомов, молекул и твердых тел : учеб. пособие / В. И. Соломонов, А. В. Спирина, С. О. Чолах; М-во науки и высшего образования РФ. — Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2021. — 196 с.

ISBN 978-5-7996-3331-8

Учебное пособие содержит материал, последовательно охватывающий оптическую спектроскопию атомов, молекул и твердых тел. В работе рассматривается энергетическая структура атомов и ее изменение при соединении атомов в молекулы и твердые тела. Приводится символика обозначений энергетических уровней, рассматриваются вопросы излучения и поглощения света. Представлены физические основы люминесценции твердых тел и спектрального анализа вещества. Пособие представляет интерес для студентов технических вузов неоптических специальностей и отвечает требованиям учебного процесса.

УДК 537.33(075.8)

ББК 22.344я73

ISBN 978-5-7996-3331-8

© Уральский федеральный университет, 2021



---

# Предисловие

---

Оптическая спектроскопия — это область физики, включающая регистрацию и исследование спектров испускания, поглощения, отражения и рассеяния в различных средах электромагнитного излучения оптического диапазона длин волн. Оптический диапазон характеризуется общностью методов разложения излучения в спектр и методов его исследования. Ранее под оптическим диапазоном в спектроскопии понимали излучение с длиной волны от 0,2 нм до  $10^{-3}$  м. Начиная с 1980-х годов, технические возможности традиционных оптических методов спектроскопии заметно расширились и коротковолновая граница оптического диапазона в спектроскопии отодвинулась до 0,02 нм. Оптическая спектроскопия изучает также энергетическую структуру веществ, излучающих, поглощающих и рассеивающих свет, к которым относятся атомы, молекулы и конденсированные среды: жидкости, кристаллические и аморфные твердые тела.

Спектроскопия атомов и молекул частично была представлена в курсах общей и атомной физики, а также в курсе квантовой механики, которая создана на основе развития именно спектроскопической науки. Настоящий курс лекций посвящен в основном спектроскопии конденсированных сред, которая базируется на спектроскопии атомов и молекул. Поэтому несколько глав пособия представлено кратким изложением основных положений атомной и молекулярной спектроскопии, позволяющих легче усвоить основной материал.

---

# 1. Основные модели и положения атомной спектроскопии

---

**Н**ачалом оптической спектроскопии явилось экспериментальное открытие дисперсии света, обнаруженное в 1666 году И. Ньютоном. Он установил, что луч белого солнечного света, проходя сквозь трехгранную стеклянную призму, распадается на семь цветных лучей, образуя непрерывный спектр цветов. Собрав линзой цветные лучи, выходящие из призмы, Ньютон получил опять белый луч света. На основе этого открытия была предложена корпускулярная теория света — теория истечения, согласно которой свет представляет собой поток мельчайших частиц, испускаемых светящимися телами, а монохроматические лучи являются корпускулами света. Эта теория давала хорошее объяснение прямолинейному распространению света, но не вполне убедительно могла объяснить интерференцию и дифракцию света. Существовавшая в то время волновая теория света как продольного колебательного движения особой светонесущей среды (эфира), развитая голландским физиком Х. Гюйгенсом, давала хорошее объяснение интерференции и дифракции света, но не могла обосновать его прямолинейное распространение и цветность. Однако из-за огромного авторитета Ньютона волновая теория не была должным образом воспринята научным миром, и в течение последующих полутора столетий господствовала корпускулярная теория света. Тем не менее именно опыты Ньютона стали ос-

новой оптической спектроскопии, а в результате этих опытов был найден один из главных элементов спектральных приборов — оптически прозрачная призма.

Решение проблем спектроскопии невозможно без создания спектральных приборов. Датой зарождения оптического приборостроения можно считать 1802 год, когда У. Х. Волластон, пропустив свет сквозь узкую щель и призму, наблюдал спектр в виде линий, а не сплошного непрерывного спектра, т. е. был предложен второй важный элемент спектрального прибора — узкая спектральная щель, ширина которой во многом определяет спектральное разрешение прибора. В 1814 году приверженец волновой теории света Й. Фраунгофер построил первый прибор с дифракционной решеткой. Наблюдая с его помощью дифракцию солнечного света, исходящего из щели, он обнаружил темные линии, получившие название *Фраунгоферовы линии*. Поскольку дифракция является чисто волновым эффектом, то Фраунгофер определил их длины волн, исходя из волновой теории света. Эти опыты положили конец безусловному господству корпускулярной теории света и обеспечили начало интенсивному изучению спектров посредством уже не только призмённых, но и дифракционных спектральных приборов. Уже во второй половине XIX века было точно выяснено, что линейчатые спектры излучаются атомами, а полосатые — молекулами. Причем отдельные спектральные линии (мономатическое изображение щели спектрального прибора) в спектрах располагаются не беспорядочно, а образуют определенные серии, характерные для каждого химического элемента или молекулы. На основе этого в 1859 году физик Г. Р. Кирхгоф и химик Р. В. Бунзен показали возможность анализа вещества по его эмиссионному спектру (спектру излучения) — этот год принято считать началом развития спектрального анализа.

В 1885 году И. Я. Бальмер, изучая характерную для водорода серию линий в видимой и ближней УФ-области спектра (из-

вестная теперь под названием серия Бальмера), показал, что длины волн этой серии связаны простым соотношением

$$\lambda = \lambda_0 \left[ \frac{n^2}{n^2 - 4} \right], \quad (1.1)$$

где  $n = 3, 4, 5, \dots$  принимает последовательные значения чисел натурального ряда, начиная с трех. Если в формуле (1.1) длину волны  $\lambda$  заменить частотой  $\nu = c/\lambda$  или волновым числом  $\nu = 1/\lambda$ , которое измеряется в обратных сантиметрах  $[\text{см}^{-1}]$  и широко используется в спектроскопии, то связь спектральных линий серии принимает более простой и удобный для анализа вид

$$\nu = A - R/n^2, \quad (1.2)$$

где  $A$  и  $R$  — константы. В 1890 году Й. Р. Ридберг обнаружил, что константы  $A$  и  $R$  связаны между собой простым соотношением

$$A = R/2^2. \quad (1.3)$$

Впоследствии константу  $R = 1,0973731 \cdot 10^7 \text{ м}^{-1}$  назвали постоянной Ридберга и она нашла свое законное место среди мировых констант. Анализируя расположение спектральных линий атома водорода в других сериях, Ридберг обнаружил, что и их волновые числа и частоты можно просто представить в виде разности двух функций  $T = R/n^2$  от целых чисел  $n_1$  и  $n_2$ :

$$\nu = T(n_1) - T(n_2). \quad (1.4)$$

Причем для каждой серии линий аргумент  $n_1$  первой функции и сама первая функция имеют постоянные значения, в то время как вторая функция и ее аргумент изменяются для каждой спектральной линии серии. Значения этих функций получили название спектральных термов, которое широко используется в спектроскопии. Отметим, что понятие «спектральный терм»

было введено задолго до того, как была выяснена природа атома и его энергетическая структура.

В спектре щелочных металлов отдельные серии спектральных линий оказались внешне похожими на серии линий атома водорода, но их спектральные термы описываются более сложной формулой

$$T(n) = \frac{R}{(n + \alpha)^2}, \quad (1.5)$$

где  $\alpha$  — дробное число. У щелочных металлов Ридберг выявил три серии спектральных линий: главная (*principal*), диффузная (*diffuse*), резкая (*sharp*), а позже была обнаружена четвертая фундаментальная (*fundamental*) серия. Для переменного терма каждой из этих серий он ввел собственное обозначение поправки (дроби)  $\alpha$ . Оказалось, что и для щелочных металлов серийные формулы имеют вполне простой вид и они похожи на серийные формулы атома водорода, например для атома натрия они имеют вид

$$\begin{aligned} \text{главная серия: } \nu &= \frac{R}{(3+s)^2} - \frac{R}{(n+p)^2}, n=3,4,5\dots; \\ \text{диффузная серия: } \nu &= \frac{R}{(3+p)^2} - \frac{R}{(n+d)^2}, n=3,4,5\dots; \\ \text{резкая серия: } \nu &= \frac{R}{(3+p)^2} - \frac{R}{(n+s)^2}, n=4,5,6\dots; \\ \text{фундаментальная серия: } \nu &= \frac{R}{(3+s)^2} - \frac{R}{(n+f)^2}, n=4,5,6\dots \end{aligned} \quad (1.6)$$

Были определены и численные значения поправок, в частности, для натрия поправки составляют  $s = -1,35$ ,  $p = -0,87$ ,  $d = -0,01$  и  $f = 0$ .

Таким образом, спектральные исследования, проведенные Ридбергом, показали, что спектр излучения или поглощения

любого химического элемента можно характеризовать не набором большого числа длин волн или волновых чисел, а гораздо меньшим числом спектральных термов, являющихся функциями целого числа  $n$ . Однако в свете классической физики был совершенно непонятен смысл самих сериальных термов и сериальных формул. Тем не менее эти формулы отражали реальную действительность. Это противоречие между теорией и практикой явилось одной из главных причин «кризиса» классической физики в начале XX века. Потребовалось более 30 лет для того, чтобы найти физический смысл обнаруженным закономерностям.

В первом приближении это удалось сделать в 1913 году Н. Х. Бору. Он предположил, что эти сериальные закономерности определяются природой самого излучателя, в данном случае атома, а все противоречия обусловлены несовершенным знанием его природы. В то время существовало несколько моделей атома. Бор взял за основу ядерную модель атома Э. Резерфорда, наиболее противоречащую классической физике. Согласно этой модели, атом состоит из тяжелого ядра с положительным зарядом  $+Ze$  ( $e = 1,6021 \cdot 10^{-19}$  Кл — элементарный заряд,  $Z$  — порядковый номер элемента в химической таблице Д. И. Менделеева), вокруг которого вращаются  $Z$  электронов с отрицательным элементарным зарядом каждый. Согласно классической электродинамике, такая модель атома не устойчива, т. к. вращающиеся электроны непрерывно теряют кинетическую энергию в виде излучения и, потеряв ее полностью, должны упасть на ядро. Кроме того, при таком движении электроны (или атом в целом) должны излучать не отдельные узкие монохроматические линии, а размытые полосы. Для обеспечения устойчивости модели атома Резерфорда Н. Бор выдвинул два постулата, противоречащие классической электродинамике.

Первый постулат, по существу, является энергетической моделью атома как излучателя и поглотителя света, а именно: атом характеризуется набором стационарных электронных орбит

(стационарные состояния атома), находясь на которых электроны не излучают (рис. 1.1).

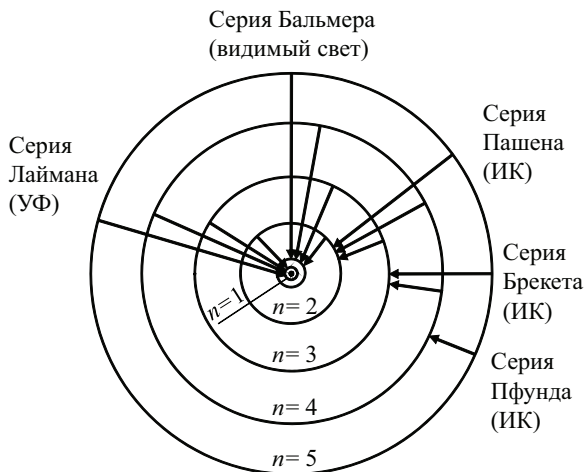


Рис. 1.1. Стационарные орбиты электронов атома водорода

Параметры этих орбит определяются правилами квантования, основанными на экспериментальных спектральных фактах и оформленными в виде дополнительного постулата, а именно: при движении по круговой стационарной орбите модуль механического момента количества движения электрона

$$P = m_0 v_e r = n\hbar \quad (1.7)$$

является целым кратным постоянной Планка  $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ . Здесь

$m_0 = 9,1091 \cdot 10^{-31}$  кг,  $v_e$  и  $r$  — масса, скорость и радиус-вектор электрона. Целое число  $n$  Бор назвал главным квантовым числом. В общем случае стационарные орбиты представляют собой эллипсы, большая полуось которых

$$a = \frac{n^2 a_0}{Z}, \quad (1.8)$$

где  $a_0 = \frac{\hbar^2}{m_0 e^2} = 5,29167 \cdot 10^{-11} \text{ м}$  — радиус Бора, а малая полуось

определяется двумя квантовыми числами: главным  $n$  и азимутальным квантовым числом  $n_l = 1, 2, 3, \dots n$ :

$$b = \frac{n_l n a_0}{Z}. \quad (1.9)$$

Для эллиптической орбиты модуль полного механического момента количества движения оказывается целым кратным азимутальному квантовому числу:

$$P = n_l \hbar. \quad (1.10)$$

Поскольку электрон является заряженной частицей, то его стационарная орбита наряду с механическим моментом количества движения должна характеризоваться магнитным моментом  $\mu$ , совпадающим по направлению с механическим моментом. Н. Бор положил, что модули магнитных моментов атомов являются целыми кратными магнетона Бора:

$$\mu = P \left( \frac{e}{2m_0 c} \right) = n_l \mu_0, \quad (1.11)$$

$\mu_0 = \frac{\hbar e}{2cm_0} = 9,2732 \cdot 10^{-24} \text{ Дж/Тл}$  — магнетон Бора,  $c = 2,997925 \cdot 10^8 \text{ м/с}$  —

скорость света в вакууме.

При таких параметрах электронных орбит энергия атома  $W$  и частота обращения электрона по орбите  $\nu_\varepsilon$  в стационарном состоянии составляют

$$W = -\frac{Ze^2}{2a} = -\frac{Z^2 e^2}{2a_0 n^2}; \quad (1.12)$$



$$v_e^2 = \frac{2h^3 R^3 c^3}{\pi^2 m_0 e^4 n^6}, \quad (1.13)$$

т. е. они зависят только от главного квантового числа  $n$ , но не зависят от азимутального квантового числа  $n_l$ .

Второй постулат определяет процесс излучения и поглощения света. Свет излучается (поглощается) порциями — квантами или фотонами при переходе атома из одного стационарного состояния  $n_1$  в другое  $n_2$ . При этом энергия фотона равна разности энергий этих двух состояний атома:

$$h\nu_{n_1, n_2} = W_{n_1} - W_{n_2}. \quad (1.14).$$

Самому низшему состоянию атома соответствует минимальная энергия. Нетрудно увидеть, что формула (1.14) представляет собой сериальную формулу Ридберга (1.4, 1.6), а спектральный терм есть не что иное как

$$T_i = -\frac{W_i}{h}. \quad (1.15).$$

Здесь знак минус отражает тот факт, что потенциальная энергия атома отрицательная, т. к. является энергией притяжения. Таким образом, наименьшей по алгебраическому значению энергии атома соответствует наибольший по численному значению терм. Поскольку энергия атома зависит только от квантового числа  $n$  (1.12), то энергетическую структуру атомов удобно изображать в виде диаграммы, представленной на рис. 1.2, которую впервые ввел В. Р. Гротриан.

В ней по оси ординат откладывается энергия атома в виде отрезков прямых линий, параллельных оси абсцисс — энергетических уровней. Причем обычно используется шкала положительных значений энергии, за нуль отсчета которой принимается энергия самого нижнего уровня (на рис. 1.2 — правая шкала). Эти же энергетические уровни соответствуют спектральным термам, за нуль отсчета которых принимается энер-

гетический уровень, соответствующий энергии ионизации атома (на рис. 1.2 — левая шкала). Оптические переходы между уровнями энергии (спектральными термами) изображаются в виде стрелок.

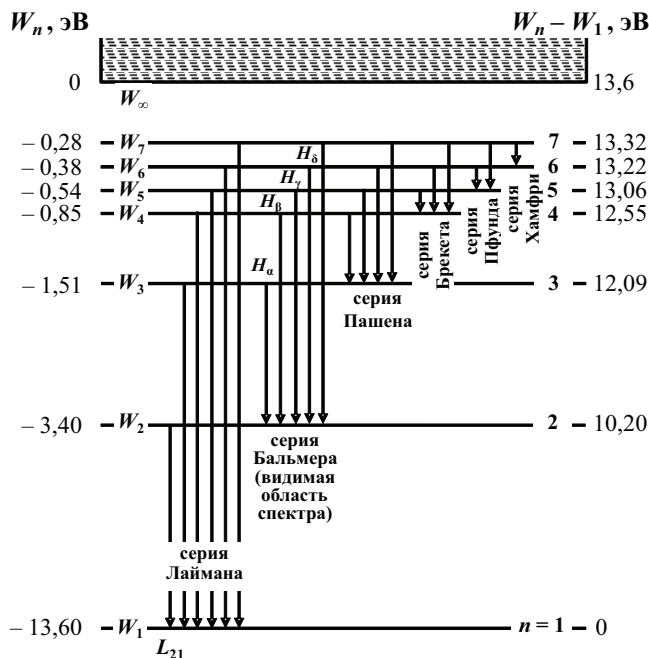


Рис. 1.2. Диаграмма Гроттриана для атома водорода

Подчеркнем, что частота света, испускаемого при переходе из  $n_1$  стационарного состояния в  $n_2$  (1.14), не равна частоте обращения электрона ни в том, ни в другом состояниях (1.13). Однако нетрудно показать, что при  $n \gg 1$  в области больших длин волн излучения на переходах из состояния с  $n + 1$  в состояние  $n$  частоты испускаемого света совпадают с частотой обращения электрона. Это есть принцип соответствия между кванто-

вой и классической теориями, который применил Бор и который сыграл важную роль в развитии квантовой теории атома.

Таким образом, благодаря работам Н. Бора, предметом изучения спектроскопии становится энергетическая структура излучателей света. Сравнение теории Бора с данными последующих экспериментов показало, что она действительно хорошо описывает часть экспериментальных результатов, но имеют место и факты, не вписывающиеся в эту теорию. К ним относится то, что, во-первых, модуль момента количества движения электрона не является целым кратным постоянной Планка, как того требуют формулы Бора (1.7 и 1.10), а принимает значения

$$p_l = \hbar \sqrt{l(l+1)}, \quad (1.16)$$

где квантовое число  $l = 0, 1, 2, 3, \dots, (n - 1)$ ; во-вторых, магнитные моменты атомов (1.11) также оказались не целыми кратными магнетона Бора. Для объяснения этих экспериментальных фактов Д. Ю. Юленбек и С. А. Гоудсмит предложили гипотезу о наличии у электрона собственного механического момента — спина  $p_s$ , не связанного с движением электрона в пространстве. Собственное значение квадрата спина выражается через спиновое квантовое число  $s$ , равное  $\frac{1}{2}$ :

$$|p_s|^2 = \hbar^2 s(s+1) = \frac{3}{4} \hbar^2, \quad (1.17)$$

проекция которого может принимать лишь два значения

$$p_{sz} = \pm s\hbar = \pm \frac{1}{2} \hbar. \text{ Кроме механического момента (спина), электрон}$$

обладает также собственным магнитным моментом, модуль которого связан со спином соотношением

$$\mu_s = -2\mu_0 s. \quad (1.18)$$

Гипотеза о спине не полностью сняла противоречия теории Бора с экспериментальными фактами. Это послужило толч-

ком для создания новой физической теории — квантовой механики. В ее создании большую роль сыграли В. К. Гейзенберг, Л. де Бройль (Л. В. Раймон) и Э. Р. Шредингер. Гейзенберг решил, что из-за ограниченности своих органов чувств человек в принципе не в состоянии правильно представить себе природу атома. Поэтому он предложил взять на вооружение принцип соответствия Бора, но отказаться от каких-либо модельных представлений в теории атома и описывать физические величины матрицами. Используя матричное представление импульса ( $p$ ), координаты ( $q$ ) и условия квантования моментов количества движения по Бору, Гейзенберг открыл принцип неопределенности при измерении координаты и проекции на неё импульса квантовой частицы:

$$\Delta q \cdot \Delta p_q \geq \frac{h}{4\pi}, \quad (1.19)$$

который утверждает, что чем точнее определены координаты частицы, тем менее точно определены значения проекций на них импульсов частицы и наоборот. Причем соотношение Гейзенберга (1.19) имеет место для любой пары канонически сопряженных величин, т. е. таких, которые можно взаимно «переименовать» с помощью производящей функции. В частности, для энергии  $W$  и времени  $t$ :

$$\Delta W \cdot \Delta t \geq \hbar. \quad (1.20)$$

Л. де Бройль, в отличие от Гейзенберга, считал, что в теории атома модельные представления просто необходимы. Основываясь на непримиримых противоречиях корпускулярной и волновой теориях света, он предложил представлять каждую частицу в виде некоего периодического движения, длина волны которого находится из соотношения для энергии кванта волнового процесса  $E = h\nu$  и энергии твердой частицы  $E = mc^2$ , но с заменой скорости света  $c$  на кинетическую скорость движения частицы  $V$ :

$$\lambda = \frac{h}{mV} = \frac{h}{p}. \quad (1.21)$$

Де Бройль показал, что устойчивость орбит Бора есть не что иное, как укладывание на орбите целого числа длин этих волн, которые получили название волн де Бройля.

Шредингер взял на вооружение теорию де Бройля. Он предложил считать механическое движение как волновой процесс, характеризуемый некой волновой функцией:

$$\Psi = \Psi_0(x, y, z)e^{i\omega t}. \quad (1.22)$$

Причем эта функция должна удовлетворять уравнению, подобному уравнению эйконала — оптическому пути световой волны:

$$\Delta\Psi + \left(\frac{\omega^2}{U^2}\right)\Psi = 0, \quad (1.23)$$

в котором вместо циклической частоты света  $\omega$  используется циклическая частота волн де Бройля  $\omega = E/\hbar$ , а в качестве скорости распространения поверхности равного действия  $U$  соотношение вида

$$U = \frac{E}{\sqrt{2m_0(E-U)}}. \quad (1.24)$$

Подставив эти выражения в уравнение оптического эйконала (1.23), Шредингер получил волновое уравнение общего типа

$$\Delta\Psi + \left(\frac{2m_0}{\hbar^2}\right)(E-U)\Psi = 0, \quad (1.25)$$

где  $\Delta$  — оператор Лапласа.

Это уравнение Шредингер применил к атому водорода с эффективной массой

$$\mu = \frac{Mm_0}{M+m_0}, \quad (1.26)$$

находящемуся в центрально-симметричном поле

$$U = -\frac{Ze^2}{r}. \quad (1.27)$$

В результате он получил свое знаменитое уравнение

$$\left[ \left( \frac{\hbar^2}{2\mu} \right) \Delta + \left( E + \frac{Ze^2}{r} \right) \right] \Psi = 0 \quad \text{или} \quad H\Psi = E\Psi, \quad (1.28)$$

в котором волновые функции  $\Psi$  описывают стационарные состояния системы с собственными значениями энергии  $E$ , а  $H$  — гамильтониан, совпадающий с оператором полной энергии. Эти волновые функции одновременно должны удовлетворять уравнениям сохранения квадрата и проекции момента количества движения. Исходя из спектроскопических экспериментальных данных, Шредингер предложил эти уравнения взять в следующем виде:

$$P^2\Psi = \hbar^2 l(l+1)\Psi; \quad (1.29)$$

$$P_z\Psi = \hbar m\Psi. \quad (1.30)$$

Решения уравнения Шредингера совместно с уравнениями для квадратов моментов и их проекций для атома водорода представляются в виде произведения угловой функции  $Y_{lm}(\Theta, \phi)$ , зависящей от квантовых чисел  $m$  и  $l$  и выражаемой полиномами Лежандра, и радиальной  $R_{nl}(r)$  — гипергеометрической функцией, зависящей от квантовых чисел  $n$  и  $l$ . При этом оказалось, что при собственных значениях  $E > 0$  (энергия электрона больше энергии ионизации) существуют конечные и непрерывные решения для всех  $E$  и  $l$ . Однако при  $E < 0$  конечные решения существуют только для дискретных значений  $E$ :

$$E = -\frac{\mu Z^2 e^2}{2\hbar^2 n^2}, \quad (1.31)$$

где  $n$  — главное квантовое число, орбитальное квантовое число  $l$  может принимать  $n$  положительных целочисленных значений:  $l = 0, 1, 2, \dots, (n - 1)$ , а  $m$  — магнитное квантовое число, квантующее проекцию орбитального момента на произвольную ось, может принимать  $2l + 1$  целочисленное значение:  $m = -l, -(l - 1), \dots, 0, \dots, + (l - 1), + l$ .

В уравнении Шредингера (1.28) не учтен спин электрона. Его учет приводит к дополнительному расщеплению уровней с квантовыми числами  $n/$  на две компоненты. Этот релятивистский эффект обусловлен взаимодействием магнитного спинового момента электрона с орбитальным магнитным моментом.

Для атомов, содержащих более одного электрона, уравнение Шредингера точно не решается. Для систематики спектров таких атомов используется приближение самосогласованного поля: считается, что каждый электрон движется в центрально-симметричном поле, создаваемом ядром и остальными электронами. Состояние каждого электрона характеризуется четверкой квантовых чисел:  $n, l, m, s$ . Причем, как показал В. Э. Паули (принцип Паули), в атоме не может быть более одного электрона, имеющего данный конкретный набор указанных чисел.

## Вопросы для самоконтроля

1. Формулы Ридберга. Понятие спектрального терма.
2. Модель атома по Бору и ее недостатки.
3. Структура диаграммы Гроттриана атома водорода.
4. Что такое неопределенность Гейзенберга? Запишите соотношения для разных пар канонически сопряженных величин.
5. Что такое волны де Бройля?
6. Волновое уравнение Шредингера для атома водорода.

---

## 2. Основные виды взаимодействий в атоме. Векторная модель атома. Систематика и обозначение спектральных термов

---

Развитие квантовой механики привело к усовершенствованию модели атома. В соответствии с современными знаниями атом представляет собой квантовую систему с симметрией, близкой к сферической. Он состоит из положительно заряженного ядра и электронной оболочки. Именно заряд ядра определяет место атома в таблице Д. И. Менделеева, а не его масса, как предполагал первоначально сам Д. И. Менделеев. Атомы, имеющие одинаковый заряд ядра, но разную массу, называются изотопами одного и того же химического элемента.

Заряд ядра нейтрального атома равен числу электронов. Энергетическое состояние каждого электрона описывается четверкой квантовых чисел:  $n$ ,  $l$ ,  $m$ ,  $s$ . Причем согласно принципу Паули, который гласит, что «в атоме не может быть более одного электрона с одинаковым набором квантовых чисел», каждый электрон характеризуется своим собственным набором квантовых чисел. При этом электроны группируются в оболочки с одинаковым главным квантовым числом  $n$ . Эти оболочки имеют собственные обозначения: самая нижняя (внутрен-



няя) с  $n = 1$  —  $K$ -оболочка, с  $n = 2$  —  $L$ -оболочка, далее  $M$ -,  $N$ -,  $O$ -,  $P$ -оболочки.

В каждой такой оболочке, согласно принципу Паули, может находиться не более  $2n^2$ -электронов. Электроны, имеющие одинаковое значение главного  $n$  и орбитального  $l$  квантовых чисел, называются эквивалентными. В каждом  $nl$ -состоянии может быть не более  $2(2l + 1)$  эквивалентных электронов. Эквивалентные электроны внутри оболочки, определяемой главным квантовым числом, образуют подоболочки по принципу одинаковости орбитального квантового числа. Эти подоболочки также имеют собственные обозначения:

- $l = 0$  ( $s$ -оболочка), максимальное число электронов 2, ( $s^2$ ),
- $l = 1$  ( $p$ -оболочка), максимальное число электронов 6, ( $p^6$ ),
- $l = 2$  ( $d$ -оболочка), максимальное число электронов 10, ( $d^{10}$ ),
- $l = 3$  ( $f$ -оболочка), максимальное число электронов 14, ( $f^{14}$ ).

Число электронов в подоболочке указывается в виде числового индекса справа сверху символа оболочки. Электроны внешних, как правило незаполненных подоболочек, называются валентными. Именно эти валентные электроны определяют спектры излучения и поглощения атома и взаимодействие с другими атомами при образовании молекул и конденсированных сред.

### **Основные виды взаимодействия в атоме**

Полная потенциальная энергия атома — его энергетическое состояние, определяется взаимодействием электронов с ядром и друг с другом. По своему характеру и величине эти взаимодействия можно разделить на три типа.

1. Самое сильное — кулоновское взаимодействие электронов с ядром. Оно обладает сферической симметрией, поэтому его потенциальная энергия зависит только от главного квантового числа (обратно пропорциональна  $n^2$ ). Это энергия притяжения, и по определению она отрицательна.

2. Электростатическое взаимодействие электронов друг с другом. Оно включает в себя два вида: кулоновское оттал-

кивание электронов друг от друга и обменное взаимодействие — чисто квантовый эффект. Энергия электростатического взаимодействия положительна, что приводит к эффективно уменьшению полной потенциальной энергии атома. Это «уменьшение» тем больше, чем больше электронов имеет атом. Например, в группе атомов, имеющих на внешней оболочке по одному  $s$ -электрону, энергия ионизации (обратная по знаку полная энергия атома) изменяется следующим образом: H — 13.598, Li — 5.39, Na — 5.138, K — 4.339, Rb — 4.176, Cs — 3.893 эВ. Электростатическое взаимодействие приводит к слабому нарушению сферической симметрии атома и тем самым к зависимости его потенциальной энергии от орбитального квантового числа  $l$ .

3. Спиновые взаимодействия электронов. Они делятся на несколько типов: спин-орбитальное взаимодействие спина электрона с собственным орбитальным моментом, спин-орбитальное взаимодействие спина одного электрона с орбитальным моментом другого электрона, спин-орбитальное взаимодействие спина валентного электрона с суммарным орбитальным моментом остального атомного остова, спин-спиновое взаимодействие разных валентных электронов. Все эти взаимодействия также приводят к нарушению сферической симметрии атома и зависимости его энергии от спинового квантового числа  $s$ .

Таким образом, потенциальная энергия свободного атома в общем случае зависит от трех квантовых чисел:  $n$ ,  $l$  и  $s$ , но при этом остается независимость от квантового числа  $m$  — проекции орбитального момента на произвольную ось в атоме. Поскольку  $m$  может принимать  $2l + 1$  значение от  $-l$  до  $+l$  через единицу, то каждый энергетический уровень свободного атома остается  $2l + 1$  раз вырожденным, это значит, что он состоит из такого числа уровней, имеющих одинаковую энергию.

Систематика энергетических уровней атома осуществляется на основе соотношения между энергиями электростатиче-

ского и спинового взаимодействий. При квантово-механических расчетах это проявляется при выборе параметра малости.

Для большинства атомов электростатическое взаимодействие сильнее спинового. Этот случай получил название нормальной, Рассел-Саудеровской или  $LS$ -связи. С точки зрения квантовой механики, такая связь между моментами количества движения электронов представляет собой один из предельных, хотя и распространенных случаев. Другой предельный, но менее распространенный случай связи между моментами количества движения реализуется тогда, когда спин-орбитальное взаимодействие одного и того же валентного электрона сильнее электростатического. Такая связь называется  $j$ - $j$ -связью. Если же электростатическое взаимодействие одного порядка со спиновыми взаимодействиями, то реализуются промежуточные типы связи.

### **Векторная модель атома**

Энергетическое состояние атомной системы определяется состоянием всех ее компонентов. Это значит, что в общем случае для ее описания необходимо знать значения механических и магнитных моментов всех атомных электронов. Однако решение такой многопараметрической задачи весьма сложно. Достаточно просто эта задача решается для атомов и ионов с одним электроном — это атом водорода и водородоподобные ионы. Поэтому желательно задачу многоэлектронного атома свести к задаче одноэлектронного атома. Для этого квантовая механика использует векторную модель атома, которая дает общий закон сложения векторов моментов количества движения отдельных электронов в один суммарный момент, характеризующий атом в целом.

Этот закон гласит: если две части системы характеризуются механическими (магнитными) моментами  $P_1$  и  $P_2$ , значения квадратов которых  $|P|^2 = \hbar^2 J(J+1)$  определяются квантовыми числами  $J_1$  и  $J_2$  соответственно, то значение суммарного момента всей системы определяется квантовым числом  $J$ . Причем по-

следовательные значения  $J$  меняются через единицу от максимального  $|J_1 + J_2|$  до минимального  $|J_1 - J_2|$  значений абсолютной величины алгебраической суммы квантовых чисел  $J_1$  и  $J_2$  отдельных моментов  $P_1$  и  $P_2$ . От обычного классического закона векторного сложения квантово-механический закон отличается тем, что значения суммарного момента квантуются, а складываемые векторы могут образовывать друг с другом не любые, а строго определенные углы. Эта векторная модель атома позволяет просто провести систематику энергетических уровней (спектральных термов) атома для разных видов связи между моментами количества движения электронов.

### **Систематика и обозначение спектральных термов**

**Нормальная, Рассел-Саундеровская или LS-связь.** В данном случае под действием сильного электростатического взаимодействия орбитальные  $p_l$  и спиновые  $p_s$  моменты отдельных валентных электронов, число которых равно  $N$ , складываются в суммарный орбитальный и суммарный спиновый моменты атома, т. е.:

$$\begin{aligned}\overline{P}_L &= \sum_{i=1}^N \overline{p}_{li}; \\ |\overline{P}_L|^2 &= \hbar^2 L(L+1).\end{aligned}\tag{2.1}$$

$$\begin{aligned}\overline{P}_S &= \sum_{i=1}^N \overline{p}_{si}; \\ |\overline{P}_S|^2 &= \hbar^2 S(S+1).\end{aligned}\tag{2.2}$$

В свою очередь эти суммарные моменты за счет спин-орбитального взаимодействия складываются и образуют полный момент количества движения атома:

$$\begin{aligned}\overline{P}_J &= \overline{P}_L + \overline{P}_S; \\ |\overline{P}_J|^2 &= \hbar^2 J(J+1).\end{aligned}\tag{2.3}$$

Все эти суммарные моменты принимают дискретные значения, определяемые квантовыми числами  $L$ ,  $S$  и  $J$ , которые в свою очередь могут принимать значения, отличающиеся друг от друга на единицу между максимальной и минимальной алгебраическими суммами складываемых квантовых чисел:  $|\Sigma l_i|$ ,  $|\Sigma s_i|$ ,  $|L \pm S|$  соответствующих моментов. Как и квантовые числа  $l$  электрона квантовые числа суммарного орбитального момента атома  $L$  обозначаются теми же, но заглавными буквами латинского алфавита:

$L$	0	1	2	3	4
	$S$	$P$	$D$	$F$	$G$

Таким образом, в приближении  $LS$ -связи многоэлектронные атомы представляются в виде «одноэлектронных». При этом моменты и квантовые числа атома в целом обозначаются прописными буквами, а моменты и квантовые числа одного электрона — строчными буквами латинского алфавита.

Спин-орбитальное взаимодействие между моментами  $P_L$  и  $P_S$  приводит к тонкому или мультиплетному расщеплению энергетических уровней атома на ряд подуровней, определяемых квантовыми числами  $L$  и  $S$ . Энергия этих подуровней определяется квантовым числом  $J$ , а их число равно  $2L + 1$  при  $L < S$  и  $2S + 1$  при  $L > S$ . Наибольшее при данном квантовом числе  $S$  количество возможных подуровней равно  $2S + 1$ . Это число называется мультиплетностью  $LS$ -уровня. Таким образом, в приближении  $LS$ -связи энергетический уровень (спектральный терм) для любой заданной электронной конфигурации  $nl$  определяется тройкой квантовых чисел  $L$ ,  $S$  и  $J$ . Этот терм принято обозначать так:

$$^{2S+1}L_J. \quad (2.4)$$

Дополнительно в правом верхнем углу ставится значок нечетности терма (о) при нечетном значении суммы орбитальных

квантовых чисел  $\sum_{i=1}^N l_i$  отдельных электронов, образующих терм.

При четном значении указанной суммы значок не ставится. Четность или нечетность терма является важным параметром, определяющим вероятность оптических переходов между энергетическими уровнями. Для свободного атома остается вырождение по квантовому числу  $M_J$ , квантующему проекцию полного момента количества движения на произвольную ось атома,  $M_J$  может принимать  $2J + 1$  значений от  $+J$  через 1 до  $-J$ . Степень вырождения  $g = 2J + 1$  называется статистическим весом уровня.

Величина мультиплетного расщепления пропорциональна квантовому числу  $J$ . Этот принцип известен как правило Ланде. Мультиплеты называются нормальными, когда самый нижний подуровень имеет наименьшее значение  $J$ . Такие мультиплеты образуются тогда, когда число электронов в  $nl$ -оболочке меньше половины от максимального допустимого числа. В противном случае мультиплеты называются обращенными — с обратным порядком расположения подуровней. Среди всех уровней электронной конфигурации  $nl$  самым глубоким уровнем является уровень с максимальной мультиплетностью, а при совпадении мультиплетностей самым нижним является уровень с максимальным  $L$ . Этот принцип известен как правило Хунда. Для замкнутой электронной оболочки в соответствии с принципом Паули реализуется единственный терм  $^1S_0$ -состояние с нулевыми суммарными моментами. Именно поэтому спектральные термы атомов полностью определяются валентными электронами из внешних незаполненных оболочек. Если таких электронов несколько, то при возбуждении только одного электрона образуется система нормальных термов, а при одновременном возбуждении нескольких валентных электронов образуется система смещенных термов и общая структура уровней усложняется.

При выполнении  $LS$ -связи в дипольном приближении разрешаются оптические переходы только между уровнями, которые удовлетворяют правилам отбора:  $\Delta S = 0$ ;  $\Delta L = \pm 1$ ;  $\Delta J = 0, \pm 1$  (запрещены переходы с  $J_1 = 0$  на  $J_2 = 0$ ). При одновременном изменении состояний двух и более валентных электронов дополнительно разрешается переход при  $\Delta L = 0$  между уровнями разной четности. Условие  $\Delta S = 0$  является обязательным только для  $LS$ -связи и может быть использовано в качестве критерия применимости этого приближения к конкретному атому.

**$j$ - $j$ -связь.** Эта связь реализуется тогда, когда спин-орбитальное взаимодействие одного и того же электрона сильнее других взаимодействий, в том числе и электростатического. В этом случае орбитальный и спиновый моменты каждого валентного электрона складываются по правилам квантового сложения векторов в полный момент электрона:

$$\vec{P}_J = \vec{P}_l + \vec{P}_s, \quad (2.5)$$

которые, в свою очередь, складываясь, образуют полный момент атома:

$$\vec{P}_J = \sum_{i=1}^N \vec{p}_{ji}. \quad (2.6)$$

При таком типе связи квантовые числа  $L$  и  $S$  не имеют физического смысла, но сохраняются полный момент атома  $P_J$  и квантовое число  $J$ . Поскольку спин электрона может принимать только два противоположно ориентированных направления ( $\pm 1/2$ ), то и значения полного момента электрона, а значит, и их квантовые числа  $j$  могут принимать только два значения:  $j_i = l_i + s_i = l_i \pm 1/2$ . Квантовое число  $J$  может принимать значения через единицу от максимального до минимального значения абсолютной величины суммы чисел  $\sum_{i=1}^N j_i$  элек-

тронов. При таком типе связи спектральный терм атома обозначается более многозначными символами

$$(j_1, j_2, \dots, j_n)_J \text{ или } [j_1, j_2, \dots, j_n]_J. \quad (2.7)$$

Здесь в круглых или квадратных скобках указываются квантовые числа  $j_i$  всех взаимодействующих  $n$  валентных электронов, а справа внизу указывается полное квантовое число  $J$  этой системы.

Число термов, образующихся при  $j$ - $j$ -связи такое же, что и при  $LS$ -связи. Это является следствием принципа адиабатической инвариантности Эренфеста, утверждающего, что квантовое число  $J$  сохраняет свое значение при любых изменениях типа связи между моментами количества движения электронов. Поэтому в том случае, когда нужно знать только число термов для данной электронной конфигурации для обозначения спектральных термов, можно пользоваться более простой символикой  $LS$ -связи. Отличие  $j$ - $j$ -связи от  $LS$ -связи проявляется в расположении энергетических уровней и в правилах отбора: при  $j$ - $j$ -связи выполняется правило отбора  $\Delta J = 0, \pm 1$ .

В чистом виде  $j$ - $j$ -связь практически не встречается. Лишь для тяжелых атомов и многозарядных ионов строение спектральных термов близко к тому, которое определяется этим типом связи.

**Промежуточные типы связи между моментами.** В этом случае всегда можно выделить взаимодействия между отдельными подгруппами электронов. В частности, для атомов инертных газов при возбуждении одного электрона характерны  $[J''I]$  или  $[KI]$  связи. В данном случае возбужденный электрон взаимодействует с оставшимися пятью эквивалентными  $p^5$ -электронами. Полный момент этой подгруппы электронов  $P_{J'}$  взаимодействует с орбитальным моментом возбужденного электрона  $p_l$ . В результате возникает ряд состояний, характе-



ризуемых искусственно введенным квантовым числом  $K$ , которое принимает значения через единицу от максимального до минимального значения абсолютной величины алгебраической суммы  $|J'' \pm I|$ . Учет спинового момента электрона приводит к расщеплению каждого  $[KI]$  состояния на два подуровня с  $J = K \pm 1/2$ . При этом спектральный терм обозначают в виде  $[KI]_J$ . Однако такая символика не всегда является удобной на практике, потому что несколько разных термов могут иметь одно и то же обозначение. Поэтому часто пользуются обозначениями Д. Рака, в которых перед квадратными скобками дается электронная оболочка возбужденного электрона  $nl$ , а в скобках вписываются значения  $K$  в целодробных числах. Квантовое число  $J$  ставится в том же месте, например:  $3p[1\frac{1}{2}]_J$ . Символика Рака является однозначной. Для обозначения термов атомов инертных газов до сих пор используется еще одна символика — обозначения Пашена. Ф. Пашен ввел ее еще тогда, когда схема их энергетических уровней не была известна. Соответствия обозначений Пашена современным обозначениям всегда приводятся в спектроскопических таблицах.

Мы рассмотрели основные виды взаимодействия между электронами и ядром, которые определяют внутреннюю энергию атома и систему энергетических уровней, и показали, что спин-орбитальное взаимодействие ведет к тонкому или мультиплетному расщеплению уровня, определяемого квантовыми числами  $S$  ( $s$ ) и  $L$  ( $l$ ). Мультиплетная структура уровней проявляется в спектрах излучения и поглощения в виде тонкого расщепления спектральных линий. Однако при повышении спектрального разрешения аппаратуры во многих атомных спектрах была обнаружена сверхтонкая структура линий, которая не объясняется векторной моделью атома. Для ее объяснения пришлось предположить о наличии спина ядра:

$$|\overline{P}_I|^2 = \hbar^2 I(I+1). \quad (2.8)$$

Причем спиновое квантовое число  $I$  ядер может принимать не одно, а несколько значений: 0, 1/2, 1, 3/2, 2,.. Впоследствии было показано, что конкретное значение  $I$  определяется сочетанием числа протонов  $Z$  и нейтронов  $M$  в ядре:

$Z$ и $M$ четные .....	$I = 0$ ;
$Z$ нечетное, $M$ четное.....	$I = 1-7$ ;
$Z$ четное, $M$ нечетное.....	$I = 1/2-9/2$ ;
$Z$ и $M$ нечетные .....	$I = 1/2-9/2$ .

Для каждого изотопа оно имеет конкретное единственное значение.

Спин ядра векторно складывается с полным моментом электронов, образуя полный момент атома:

$$\left| \overline{P}_F \right|^2 = \left| \overline{P}_J + \overline{P}_I \right|^2 = \hbar^2 F(F+1). \quad (2.9).$$

Здесь  $F$  — квантовое число полного момента атома может принимать значения через единицу от максимального до минимального значения абсолютной величины суммы квантовых чисел  $J$  и  $I$ . Это приводит к тому, что энергетические уровни атома дополнительно расщепляются на  $2I + 1$  подуровень при  $I < J$  или на  $2J + 1$  подуровень при  $I > J$ . Оптические переходы с участием уровней сверхтонкой структуры должны удовлетворять дополнительному правилу отбора:  $\Delta F = 0, \pm 1$ . Поскольку масса ядра приблизительно на три-четыре порядка больше массы электронов, то на такую же величину магнитный спиновый момент ядра оказывается меньше магнетона Бора, т. е. величина мультиплетного расщепления, обусловленная спин-орбитальным электронным взаимодействием, на три-четыре порядка больше расщепления уровней за счет взаимодействия электронов со спином ядра. Поэтому такое расщепление называют сверхтонким. Однако при современной спектральной аппаратуре это расщепление относительно просто фиксируется и используется для определения изотопного состава химического элемента.

## Вопросы для самоконтроля

1. Какие основные виды взаимодействия существуют в атоме?
2. Векторная модель атома.
3. Систематика спектральных термов при реализации  $LS$ -связи.
4. Систематика спектральных термов при реализации  $j-j$ -связи.
5. Систематика спектральных термов при реализации промежуточного типа связи.
6. Чем обусловлена сверхтонкая структура линий в атоме?

---

### 3. Излучение и поглощение спектральных линий. Интенсивность и ширина спектральной линии

---

#### Излучение

**В** соответствии с законами классической электродинамики каждая ускоренно движущаяся заряженная частица, в том числе и электрон, излучает электромагнитные волны. В частности, колеблющийся или вращающийся электрон, который называется осциллятором, излучает среднюю по времени мощность

$$\varepsilon_i = \frac{16\pi^4 v_i^4}{3c^3} |d_i|^2 \quad (3.1)$$

на монохроматической волне с циклической частотой  $\omega_i = 2\pi v_i$ ,  $v_i = c/\lambda_i$ . Здесь  $v_i$  — обычная частота электромагнитной волны, измеряемая, как и циклическая частота, в герцах,  $\lambda_i$  — длина этой волны, которая в оптическом диапазоне измеряется в микрометрах и нанометрах,  $c$  — скорость света,  $d_i = ea_i$  — дипольный момент частицы,  $e$  — элементарный заряд,  $a_i$  — амплитуда его колебания на частоте  $\omega_i$ . Пусть в единице объема находится  $N = \int_0^\infty n(v) dv$  осцилляторов, способных излучать элек-

тромагнитные волны во всем диапазоне частот. Из них на мо-

нохроматической волне с центром при  $\nu_i$  в интервале частот  $\nu_i \pm d\nu$  излучают только  $n(\nu_i)d\nu = f_{\nu_i}N$  осцилляторов, где  $n(\nu)$  — распределение осцилляторов по частотам излучения, а величина  $f_{\nu_i} \ll 1$  называется силой осциллятора в излучении. В этом случае мощность излучения на монохроматической волне с единицы объема вещества составляет

$$\varepsilon = \overline{\varepsilon_i} f_{\nu_i} N. \quad (3.2)$$

### Поглощение

В классической электродинамике поглощение излучения средой описывается законом П. Бугера для энергетического потока монохроматического излучения. Полный энергетический поток  $B$  — это энергия электромагнитного излучения, переносимая в единицу времени на всех длинах волн, равный интегралу от функции распределения потока  $\Phi(\nu)$  по частотам (длинам волн) излучения

$$B = \int_{\nu} \Phi(\nu) d\nu. \quad (3.3)$$

$A\Phi(\nu)$  выражается через объемную плотность энергии излучения  $\rho(\nu)$  соотношением

$$\frac{d\Phi(\nu_i)}{dS_n} = c\rho(\nu_i). \quad (3.4)$$

Закон Бугера для монохроматического излучения, т. е. излучения в интервале частот  $\nu_i \pm d\nu$ , имеет вид

$$d[\Phi(\nu_i)d\nu] = -\chi(\nu_i)\Phi(\nu_i)d\nu dl = -dE^a. \quad (3.5)$$

Здесь  $dE^a$  — поглощенная средой энергия излучения, равная убыли энергетического потока,  $dl$  и  $dS_n$  — элементарные длина и площадь поглощающей среды, площадь перпендикулярна направлению распространения излучения,  $\chi(\nu_i) = \frac{\pi e^2}{mc} n(\nu_i)$  —

коэффициент поглощения средой монохроматического излучения на частоте  $\nu_i$ ,  $n(\nu)$  — распределение осцилляторов по частотам поглощения. Для характеристики поглощения в классической электродинамике также используется величина  $f_{\nu a} \leq 1$ , которая называется силой осциллятора в поглощении и находится из соотношения  $n(\nu_i)d\nu = f_{\nu a}N$ , где  $N$  — полное число осцилляторов в единице объема среды. С учетом этого выражение для поглощенной энергии монохроматического излучения в единице объема среды можно записать следующим образом:

$$\varepsilon_a = \frac{dE^a}{dV} = \frac{\pi e^2}{m} \rho(\nu_i) f_{\nu a} N. \quad (3.6)$$

Таким образом, в классической электродинамике излучательная и поглощательная способности среды описываются силами осцилляторов. Это безразмерные статистические величины, представляющие собой долю осцилляторов, способных излучать или поглощать данную монохроматическую волну. При этом не учитывается природа самого осциллятора.

В квантовой механике испускание или поглощение монохроматических линий происходит в результате отдельных актов при переходе связанного электрона из одного стационарного состояния в другое. При этом излучается или поглощается фотон с энергией

$$\varepsilon = h\nu_{ik} = E_i - E_k, \quad (3.7)$$

где  $h$  — постоянная Планка,  $E_i$  и  $E_k$  — энергии начального и конечного уровней оптического перехода соответственно (рис. 3.1).

По предположению А. Эйнштейна вопрос об излучении и поглощении света в квантовой механике решается путем введения вероятностей перехода — коэффициентов Эйнштейна:  $B_{ik}$  — для поглощения,  $B_{ki}$  — вынужденного излучения

и  $A_{ki}$  — для спонтанного излучения. Таким образом, в квантовой механике постулируется то, что излучательные переходы могут быть спонтанными и вынужденными.

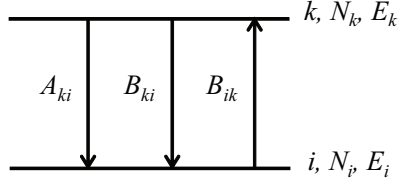


Рис. 3.1. Двухуровневая схема атома с оптическими переходами

Спонтанные переходы происходят самопроизвольно случайным образом, а вынужденные — под действием возбуждающей силы, например под действием электромагнитного поля пролетающего мимо атома фотона с частотой  $\nu_{ki}$ . При этом число переходов в единицу времени в единице объема вещества определяется простыми соотношениями:

$$\begin{aligned} n_{sp} &= N_k A_{ki}, \\ n_{st} &= N_k B_{ki} \rho(\nu_{ki}), \\ n_{ab} &= N_i B_{ik} \rho(\nu_{ki}). \end{aligned} \quad (3.8)$$

Здесь  $\rho(\nu_{ki})$  — плотность излучения на частоте перехода  $\nu_{ki}$  (3.4). Если эти соотношения помножить на энергию фотона  $h\nu_{ki}$ , то получатся выражения для мощности излучения и поглощения соответственно.

Входящие в выражения (3.8) коэффициенты Эйнштейна являются размерными величинами, а именно:  $[A_{ki}] = [B_{ki} \rho(\nu_{ki})] = [B_{ik} \rho(\nu_{ki})] = \text{с}^{-1}$ . Величина  $\tau_{ki} = 1/A_{ki}$  называется излучательным временем жизни  $k \rightarrow i$ -перехода, а величина  $\tau_k = \frac{1}{\sum_j A_{kj}}$

называется излучательным временем жизни уровня  $k$ . Здесь суммирование проводится по всем уровням  $j$ , расположенным ниже уровня  $k$ .

Все коэффициенты Эйнштейна, являясь константами оптического перехода и константами атома, связаны между собой. Эта связь просто находится в условиях термодинамического равновесия среды и излучения, когда заселенности уровней подчиняются закону Л. Больцмана:

$$N_k = N_i \frac{g_k}{g_i} e^{-\frac{h\nu_{ki}}{kT}}, \quad (3.9)$$

а плотность излучения — закону Планка:

$$\rho(\nu_{ki}) = \frac{8\pi h \nu_{ki}^3}{c^3} \frac{1}{e^{\frac{h\nu_{ki}}{kT}} - 1}. \quad (3.10)$$

При высокой температуре  $T$ , когда  $\exp(h\nu_{ki}/kT) \gg 1$ , находим

$$B_{ki} = B_{ik} \frac{g_i}{g_k}, \quad (3.11)$$

$$A_{ki} = \frac{g_i}{g_k} \frac{8\pi \nu_{ki}^3}{c^3} B_{ik}. \quad (3.12)$$

Здесь  $g = 2J + 1$  — статистический вес уровня,  $J$  — квантовое число, квантующее полный момент количества движения электронов. Более того, из выражений для мощности излучения и поглощения, полученных в классической электродинамике (3.2 и 3.6) и квантовой механике (3.8, помноженные на  $h\nu_{ki}$ ), находится простая связь коэффициентов Эйнштейна с силами осцилляторов:

$$A_{ki} = \frac{g_i}{g_k} \frac{8\pi^2 e^2 \nu_{ki}^2}{mc^3} f_{ik}, \quad (3.13)$$



т.е. классическая сила осциллятора однозначно связана с вероятностью оптического перехода. Для сил осцилляторов выполняется правило (теорема) сумм Томаса — Рейхе — Куна: «Сумма сил осцилляторов в поглощении для переходов с уровня  $k$  на все более высокие уровни, включая континуум, равна  $N$  — числу валентных электронов  $\sum_j f_{kj} = N$ ».

Кроме того, решение квантово-механической задачи для излучения позволяет выразить коэффициент Эйнштейна через параметры атома. В первом приближении выражение для  $A_{ki}$  имеет вид

$$A_{ki} = \frac{64\pi^4 \nu_{ki}^3}{3hc^3} |e r_{ki}|^2, \quad (3.14)$$

где  $D = e r_{ki}$  — электрический дипольный момент перехода. Отсюда видно, что вероятности спонтанного и вынужденного излучения, а также поглощения, в дипольном приближении равны нулю при равенстве нулю электрического дипольного момента. Именно это условие лежит в основе правил отбора. Если электрический дипольный момент перехода отличен от нуля, то  $A_{ki} \approx 10^8 \text{ с}^{-1}$ , а  $f_{ki} \approx 0,1$ .

Равенство нулю электрического дипольного момента перехода не означает полное отсутствие излучательных переходов. Решение задачи во втором приближении показывает, что переходы разрешены и при отличных от нуля магнитодипольных и/или электроквадрупольных моментах перехода. Но в этом случае вероятности переходов на четыре-шесть порядков ниже, чем при неравном нулю электрическом дипольном моменте.

### **Интенсивность спектральных линий**

Под ней понимается энергетический поток монохроматического излучения, падающий на единичную площадку:

$$I(\nu_{ki}) = \frac{d[\Phi(\nu_{ki})d\nu]}{dS}. \quad (3.15)$$

Различают два вида интенсивности: физическая и измеряемая. Под физической интенсивностью понимается величина, пропорциональная мощности излучения с единицы площади излучающего объема, приходящаяся на всю ширину спектральной линии без учета потерь в самом источнике излучения. В пренебрежении вынужденным излучением данная величина составляет:

$$I(\nu_{ki}) = ah\nu_{ki}N_kA_{ki}, \quad (3.16)$$

при этом коэффициент пропорциональности  $a$  часто полагают равным единице. Физическая интенсивность  $I(\nu_{ki})$  характеризует физические процессы излучения, структуру энергетических уровней и распределение атомов по этим уровням. Под измеряемой интенсивностью понимается величина энергетического потока, вышедшего через единичную площадку за пределы источника света. Именно эта величина непосредственно измеряется приборами и воздействует на другие тела. Она характеризует не только процессы излучения, но и взаимодействие этого излучения с собственным веществом излучателя. Поэтому она, как правило, меньше физической интенсивности.

В источнике света происходит множество процессов взаимодействия собственного излучения с веществом. Из них основным является самопоглощение или реабсорбция света, т. е. поглощение света в пределах самого источника такими же атомами, которые его излучают. Это явление всегда имеет место, и его необоснованное пренебрежение приводит к грубым ошибкам в интерпретации результатов измерения. Сущность его заключается в том, что часть света, излученного одними атомами, поглощается другими атомами и может безвозвратно затеряться.

Рассмотрим простейший случай излучения от однородного светящегося столба толщиной  $d$  (рис. 3.2). Выделим в нем элемент объема  $dSdx$ . Мощность излучения этого элемента равна  $I(\nu_{ki})dSdx$ , где  $I(\nu_{ki})$  — мощность излучения единицы объема,

равная физической интенсивности (3.16) при коэффициенте пропорциональности  $a$ , равном единице. Световой поток монохроматического излучения из этого элемента объема внутри телесного угла  $d\Omega$  будет  $d[\Phi(v_{ki})d\nu] = I(v_{ki})dSdx \frac{d\Omega}{4\pi}$ .

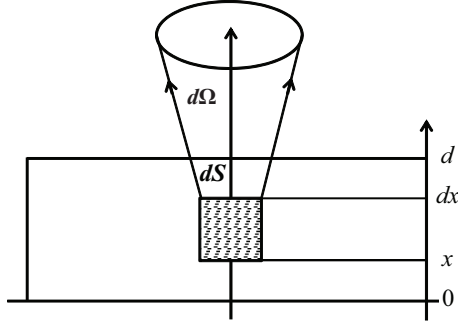


Рис. 3.2. Модель протяженного излучателя

Очевидно, что из-за самопоглощения с коэффициентом поглощения, равным  $\chi(v_{ki})$ , за пределы столба из этого объема выйдет поток

$$d[\Phi_{l-x}(v_{ki})d\nu] = I(v_{ki}) \frac{dSdx d\Omega}{4\pi} e^{-\chi(v_{ki})(d-x)}. \quad (3.17)$$

Интегрируя его по  $x$  от нуля до  $d$ , находим измеряемую интенсивность всего источника в телесном угле  $d\Omega$ :

$$I'(v_{ki}) = \frac{\Phi(v_{ki})d\nu}{S} = I(v_{ki}) \frac{d\Omega}{4\pi} \frac{1 - e^{-\chi(v_{ki})d}}{\chi(v_{ki})}. \quad (3.18)$$

Откуда видно, что отношение измеряемой и физической интенсивностей определяется коэффициентом поглощения вещества излучателя на частоте излучения. Рассмотрим два предельных случая.

1) Малая оптическая плотность вещества излучателя, т. е.  $\chi(v_{ki})d \ll 1$ . В уравнении (3.18), разлагая экспоненту в ряд и ограничиваясь первым членом разложения, находим, что в этом случае измеряемая интенсивность пропорциональна физической интенсивности.

2) Оптически плотная среда, когда  $\chi(v_{ki})d \gg 1$ . В этом случае в числителе уравнения (3.18) можно пренебречь экспонентой, тогда реализуется эффект насыщения поглощения и измеряемая интенсивность уменьшается в  $\chi(v_{ki})$  раз относительно физической интенсивности. При этом если излучающая среда находится в термодинамическом равновесии, то значения измеряемых интенсивностей всех монохроматических линий распределяются в соответствии с законом Планка. По этому распределению с высокой точностью можно измерять температуру вещества излучателя. При отсутствии термодинамического равновесия распределение измеряемых интенсивностей отдельных линий может быть любым.

### **Ширина спектральной линии**

Спектральная линия является не бесконечно узкой, а имеет определенную ширину, которая математически описывается функцией  $S(\nu)$ , называемой форм-фактором линии. Уширение линии происходит в результате внутренних причин, обусловленных природой атомов, которые зависят от естественной ширины линии, а также внешних причин, обусловленных взаимодействием излучающего атома с внешней средой.

Естественная ширина линии вызвана конечной шириной энергетических уровней, между которыми происходит оптический переход. Ширина уровня  $\Delta E$  связана с его временем жизни  $\tau$  соотношением неопределенности Гейзенберга:

$$\Delta E \cdot \tau \geq \hbar. \quad (3.19)$$

Излучательное время жизни  $k$ -го уровня определяется как

$$\tau_k = \left( \sum_j A_{kj} \right)^{-1} = \gamma_k^{-1}. \text{ Учет ширины уровней приводит к тому, что}$$

контур линии (форм-фактор) описывается кривой Лоренца (рис. 3.3):

$$I(\nu_{ki}) = \frac{I_0 \left( \gamma_{ki} / 2 \right)^2}{4\pi^2 (\nu_{ki0} - \nu)^2 + \left( \gamma_{ki} / 2 \right)^2}, \quad (3.20)$$

где  $\gamma_{ki} = \gamma_k + \gamma_i$ . Эта функция имеет максимум при  $\nu = \nu_{ki0}$ , а на расстояниях  $\nu - \nu_{ki0} = \pm \gamma_{ki}/4\pi$  спектральная плотность убывает в два раза. Величина  $\Delta\nu_n = \gamma_{ki}/2\pi$  называется естественной шириной линии. А в масштабе длин волн уширение составит

$$\Delta\lambda = \frac{\lambda_{ki0}^2}{c} \frac{\gamma_{ki}}{2\pi}. \text{ Ширина линий, излучаемых на переходе между}$$

короткоживущими уровнями ( $A_{ki} = 10^8 \text{ с}^{-1}$ ), составляет  $10^{-5} \text{ нм}$ . Аномально широкими являются линии, верхний уровень которых близок к пределу ионизации. Их естественная ширина может достигать  $0,1 \text{ нм}$ .

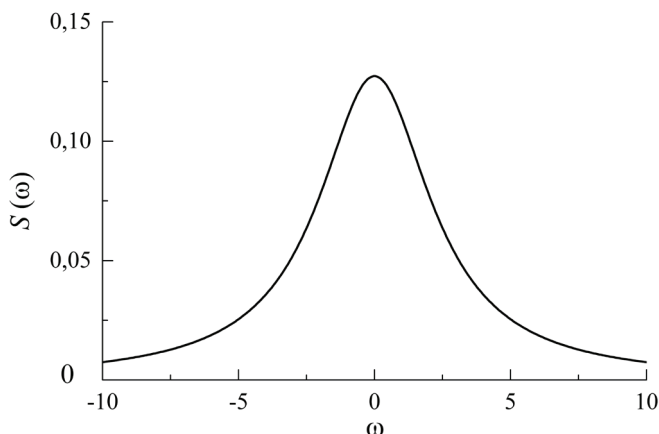


Рис. 3.3. График кривой Лоренца  $S(\omega)$  — контур спектральной линии

Естественное уширение спектральных линий является основным фактором уширения только для свободных атомов и молекул, не взаимодействующих с другими частицами и полями. Если же частицы взаимодействуют друг с другом, т. е. находятся в состоянии газа, то время жизни их энергетических уровней уменьшается за счет столкновений. С точки зрения классической электродинамики, столкновение приводит к обрыву синусоиды излучаемой электромагнитной волны. «Оборванной» синусоиде соответствует уширенная линия. В этом случае контур линии описывается также кривой Лоренца при замене излучательного времени жизни  $\tau_{ki} = \gamma_{ki}^{-1}$  на  $\tau_c$  — среднее время между столкновениями. Исходя из кинетической теории газов,  $\tau_c = l_c / V$ , где  $l_c = (\sqrt{2} N_0 \sigma)^{-1}$  — длина свободного пробега частицы,  $V = \sqrt{8RT / \pi \mu}$  — средняя скорость частицы,  $N_0$  — концентрация частиц в газе,  $\sigma \sim 10^{-16} \text{ см}^2$  — эффективное сечение столкновений,  $\mu$  — молекулярная масса частицы,  $R$  — газовая постоянная,  $T$  — абсолютная температура газа. Ширина контура определяется таким же образом, как и при естественном уширении:

$$\Delta \nu_L = \frac{1}{\pi \tau_c} = 4 \sigma N_0 \sqrt{\frac{RT}{\pi^3 \mu}}. \quad (3.21)$$

Ширина зависит от давления газа  $p$  через концентрацию частиц:  $p = N_0 k T$ . Это уширение называется лоренцевским. При низком давлении газа, много меньшем атмосферного давления, лоренцевская ширина линии сопоставима с естественной, а при атмосферном давлении и выше — много больше естественной. Например, для  $\lambda = 500 \text{ нм}$ ,  $T = 1000 \text{ К}$  и  $p = 10^{-3} \text{ атм}$ .  $\Delta \lambda_L \approx 1,8 \cdot 10^{-6} \text{ нм}$ , а при  $p = 1 \text{ атм}$ .  $\Delta \lambda_L \approx 1,8 \cdot 10^{-3} \text{ нм}$ .

При хаотическом тепловом движении излучающих частиц форм-фактор определяется эффектом Доплера и описывает-

ся законом Гаусса, который наиболее просто записывается для циклической частоты  $\omega = 2\pi\nu$ :

$$I(\omega) = \frac{I_0 \exp \left[ - \left( \frac{\omega - \omega_0}{\Delta\omega_D} \right)^2 \right]}{\sqrt{\pi} \Delta\omega_D}, \quad (3.22)$$

где  $\Delta\omega_D = \omega_0 \sqrt{\frac{2kT}{Mc^2}}$ ,  $T$  — абсолютная температура,  $M$  — масса

частицы. Ширина контура на его полувысоте  $\delta = 2\sqrt{2}\Delta\omega_D$ , но часто доплеровской шириной называют непосредственно дисперсию  $\Delta\omega_D$ , которая зависит от температуры среды и по порядку величины сопоставима с лоренцевской шириной.

Реальный контур спектральной линии формируется в результате одновременного действия всех механизмов уширения. Поэтому в общем случае контур линии описывается сверткой доплеровского, лоренцевского и естественного уширения. Кроме того, возможны другие механизмы уширения. Например, при помещении частицы во внешнее стохастическое магнитное поле возникают зеемановское уширение, а в стохастическое электрическое поле — штарковское.

### **Возбуждение энергетических уровней и спектральных линий**

Как было показано выше, интенсивность спектральных линий излучения зависит от заселенности верхнего уровня оптического перехода. Возникает вопрос: каким образом возникают атомы в возбужденном состоянии? Этот вопрос не является актуальным для термодинамически равновесной среды. В ней атомы располагаются по всем возбужденным уровням в соответствии с законом Больцмана, а значит, и интенсивности спектральных линий также подчиняются закону Больцмана:

$$I(\nu_{ki}) = N_0 \frac{g_k}{g_0} e^{-\frac{E_k - E_0}{kT}} A_{ki} h\nu_{ki}. \quad (3.23)$$

Здесь  $N_0$  — концентрация атомов в основном состоянии — заселенность основного состояния. Такой случай возбуждения называется тепловым, а излучатель — больцмановским. При этом обычно полное термодинамическое равновесие не достигается, например возможно отсутствие равновесия между излучением и средой. При возрастании оптической плотности среды, когда сильно сказывается явление самопоглощения, излучатель становится планковским, т. е. распределение интенсивностей спектральных линий описывается законом Планка.

В случае отсутствия термодинамического равновесия необходимо отдельно рассматривать процессы возбуждения и де-возбуждения (тушения) энергетических уровней. Рассмотрим неравновесную плазму одноатомного газа. В ней можно выделить пять элементарных актов, приводящих к возбуждению (заселению) энергетического уровня  $k$ .

1. Поглощение фотона атомом, находящимся на более низком, чем  $k$ , уровне.

2. Неупругие удары I рода атома, находящегося на более низком уровне со свободным электроном плазмы. Причем возбуждение может быть прямым, когда в одном акте происходит возбуждение уровня  $k$ , или ступенчатым с участием промежуточных уровней.

3. Неупругие столкновения II рода атомов, находящихся на более верхних, чем  $k$ , уровнях со свободными электронами. При этом возбуждение уровня  $k$  может быть прямым или каскадным — через промежуточные уровни.

4. Спонтанные и вынужденные переходы с верхних уровней.

5. Рекомбинация ионов.

Тушение (девозбуждение) этого же уровня  $k$  может осуществляться в следующих элементарных актах.

1. Спонтанное излучение при оптическом переходе на ниже-расположенные уровни.

2. Неупругие удары I и II рода атома со свободными электронами.



3. Соударения возбужденного на уровень  $k$  атома со стенками сосуда, ограничивающего плазму.

Неупругими ударами I рода называются такие удары, при которых кинетическая энергия одной из частиц переходит во внутреннюю энергию другой частицы. При неупругих ударах II рода внутренняя энергия одной из частиц переходит в кинетическую энергию второй частицы. При упругих столкновениях внутренняя энергия сталкивающихся частиц не меняется, а изменяются только их кинетические энергии.

В стационарных, т. е. установившихся независимых от времени условиях, число актов возбуждения  $\Delta N_{jk}$  уровня  $k$  со всех других уровней  $j$  равняется числу актов тушения  $\Delta N_{kj}$  этого уровня на все другие:

$$\sum_j \Delta N_{jk} = \sum_j \Delta N_{kj}, \quad (3.24)$$

а полная концентрация атомов сохраняется:

$$\sum_j N_j = N. \quad (3.25)$$

Эти условия называются условиями стационарности.

Все элементарные акты возбуждения и девозбуждения удобно описывать через эффективные сечения процессов. Введем понятие полного сечения атома.

Пусть узкий параллельный пучок каких-либо частиц  $n$  с одинаковой скоростью движется в газе, концентрация атомов которого равна  $N_0$ . На входе в газ через единичную площадку в единицу времени поступает  $n_0$  частиц пучка. Далее они сталкиваются с атомами газа. Число столкновений  $dn$ , которые частицы испытывают на длине пути  $dx$ :

$$dn = N_0 Q_0 n dx. \quad (3.26)$$

Поскольку столкнувшиеся частицы изменяют свою скорость, то они выбывают из пучка. Причем убыль частиц из пучка

ка равна числу столкновений с обратным знаком. За счет этой убыли на расстоянии  $x$  поток частиц будет

$$n_x = n_0 e^{-N_0 Q_0 x}. \quad (3.27)$$

Отсюда видно, что коэффициент  $Q_0$  имеет размерность площади. Он называется полным сечением столкновения атома с частицей. Потому как столкновения могут носить упругий и неупругий характеры, вероятности которых соответственно равны  $P_e$  и  $P_{jk}$ , полное сечение столкновения можно представить в виде

$$Q_0 = P_e Q_0 + \sum_{j,k} P_{jk} Q_0. \quad (3.28)$$

Величины  $P_e Q_0 = \sigma_e$  и  $P_{jk} Q_0 = \sigma_{jk}$  называются эффективными сечения соответственно упругого и неупругого столкновений, переводящих атом с  $j$  уровня на  $k$ .

В зависимости от энергии налетающей частицы  $E$  эффективное сечение неупругого столкновения имеет экстремальный характер. Его максимум порядка  $10^{-16} \text{ см}^2$  достигается при  $E_{\max} = (2 - 4) |E_k - E_j|$ , а при очень больших энергиях эффективное сечение спадает по закону Борна:

$$\sigma_{jk} = \sigma_{jk0} \frac{\ln\left(\frac{E}{E_{\max}}\right)}{E/E_{\max}}. \quad (3.29)$$

Поскольку в типичной плазме газового разряда кинетические энергии тяжелых частиц (атомов, ионов, молекул), как правило, значительно ниже  $E_{\max}$ , а кинетические энергии свободных электронов порядка  $E_{\max}$ , то в процессах возбуждения и девозбуждения уровней свободные электроны играют гораздо большую роль, чем тяжелые частицы.

## Вопросы для самоконтроля

1. Что такое сила осциллятора в излучении?
2. Что такое сила осциллятора в поглощении? Что такое коэффициент поглощения?
3. Что такое коэффициенты Эйнштейна? Какова их связь с излучательным временем жизни уровня?
4. Какова связь между коэффициентами Эйнштейна и силами осцилляторов, а также с параметрами атома?
5. Что такое интенсивность спектральной линии? Чем отличаются физическая и измеряемая интенсивности?
6. Что такое ширина спектральной линии? Какие бывают механизмы уширений спектральных линий?
7. Как возникают атомы в возбужденном состоянии в отсутствии термодинамического равновесия?
8. Что такое неупругие удары I и II рода? Что такое эффективное сечение взаимодействия?

---

## 4. Атом во внешнем поле. Эффекты Зеемана и Штарка

---

**П**ри помещении атома во внешнее магнитное или электрическое поле его симметрия изменяется — появляется выделенная ось симметрии, направленная вдоль напряженности внешнего поля. Это приводит к изменению внутренней энергии атома за счет взаимодействия орбитального и полного магнитного момента атома с внешним полем. Энергия взаимодействия определяется проекциями этих моментов на направление вектора напряженности поля. Ранее вырожденные по квантовому числу  $m_l$  или  $M_J$  энергетические уровни расщепляются. Величина расщепления определяется напряженностью внешнего поля. В свою очередь, расщепление уровней приводит к тонкому расщеплению спектральных линий.

### **Эффект Зеемана (П. Зееман)**

Эффект Зеемана проявляется в расщеплении спектральных линий, излучаемых атомами, помещенными во внешнее магнитное поле. Суть этого эффекта достаточно просто объясняется взаимодействием магнитного момента атома с внешним полем. Рассмотрим простейший случай взаимодействия орбитального магнитного момента одного электрона, находящегося в состоянии, описываемом квантовыми числами  $nl$ . Магнитный орбитальный момент электрона связан с механическим орбитальным моментом через магнетон Бора  $\mu_0$  соотношением

$$\overline{\mu}_l = \mu_0 g_l \overline{p}_l, \quad (4.1)$$

где  $g_l = \frac{1}{\mu_0} \frac{|\overline{\mu}_l|}{|\overline{p}_l|} = 1$  — гиромагнитное соотношение для орбиталь-

ного движения. Взаимодействие этого момента с внешним полем напряженностью  $\mathbf{H}$  приводит к появлению добавочной энергии

$$\Delta W = (\overline{\mu}_l \cdot \overline{H}) = \mu_0 |\overline{H}| \cos(\overline{p}_l \cdot \overline{H}) = \mu_0 |\overline{H}| m_l. \quad (4.2)$$

Поскольку квантовое число  $m_l$ , квантующее проекцию орбитального момента количества движения, может принимать значение  $2l + 1$  от  $-l$  через единицу до  $+l$ , то во внешнем магнитном поле энергетический уровень атома, определяемый квантовыми числами  $n$  и  $l$ , расщепляется на  $2l + 1$  компоненты. Величина расщепления определяется абсолютной величиной напряженности магнитного поля и проекцией орбитального момента на его направление, но не зависит от самих квантовых чисел  $n$  и  $l$ . В системе этих расщепленных уровней разрешаются оптические переходы либо без изменения  $m_l$  ( $\Delta m_l = 0$ ), либо при его изменении на единицу ( $\Delta m_l = \pm 1$ ). В первом случае в излучении проявляется один  $\pi$ -компонент, во втором — две  $\sigma$ -компоненты. Эффект Зеемана называется **поперечным**, если оптическая ось экспериментальной установки перпендикулярна напряженности магнитного поля (индукции  $\mathbf{B}$ ). В этом случае  $\pi$ - и  $\sigma$ -компоненты линейно поляризованы во взаимно перпендикулярных направлениях (рис. 4.1).

Эффект Зеемана называется **продольным**, если оптическая ось параллельна  $\mathbf{B}$ . В этом случае  $\pi$ -компонент отсутствует, а  $\sigma$ -компоненты поляризованы по кругу во взаимно противоположных направлениях, т. е. в спектре вместо одной линии проявляются две или три компоненты, между которыми частотное расстояние одинаково и составляет

$$\Delta\nu_0 = \frac{\Delta W_1}{h} - \frac{\Delta W_2}{h} = \frac{\mu_0}{h} |\vec{H}| \Delta m_l. \quad (4.3)$$

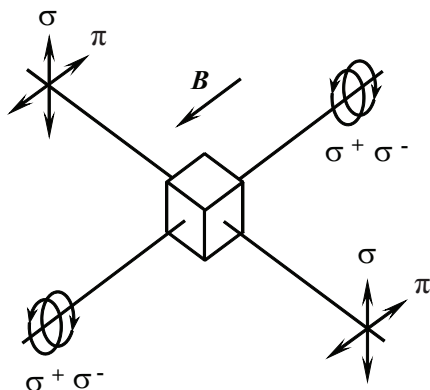


Рис. 4.1. Схема продольного и поперечного эффекта Зеемана

Такой эффект называется нормальным эффектом Зеемана. Мы его обосновали без учета спинового магнитного момента, поэтому нормальный эффект проявляется у атомов на переходах между синглетными уровнями, у которых скомпенсированы спиновые моменты  $S=0$ , или на переходах между уровнями, у которых  $L \gg S$ . Учет спинового момента усложняет картину расщепления. В зависимости от напряженности магнитного поля наблюдается два типа расщепления энергетических уровней. Один тип характерен для слабого поля, при котором магнитное расщепление меньше мультиплетного, а второй — для сильного поля, при котором магнитное расщепление больше мультиплетного.

Учтем спиновый магнитный момент электрона в атоме, для которого выполняется приближение  $LS$ -связи. В этом приближении полный магнитный момент атома образуется в резуль-

тате векторного сложения суммарного орбитального и суммарного спинового магнитных моментов. Причем направления полных магнитных и механических моментов в общем случае не совпадают. Это обусловлено тем, что гиромагнитное отношение для спина  $g_s = 2$ , а для орбитального момента  $g_l = 1$ .

В случае слабого магнитного поля полный магнитный момент атома быстро прецессирует вокруг полного механического момента и с меньшей скоростью — вокруг направления магнитного поля. Полный магнитный момент можно разложить на две составляющие, одна из которых параллельна ( $\mu_{||}$ ), а вторая перпендикулярна ( $\mu_{\perp}$ ) механическому моменту. Из-за большой скорости прецессии среднее по времени значение перпендикулярной составляющей равно нулю, а параллельной —

$$\mu_{||} = \mu_{LJ} + \mu_{SJ} = \mu_0 P_J \left( 1 + \frac{P_J^2 + P_S^2 - P_L^2}{2P_J^2} \right) = \mu_0 g P_J. \quad (4.4)$$

Здесь величина  $g$ , равная величине в скобках, называется множителем Ланде. Учитывая (4.4), получаем энергетическое расщепление уровней в слабых полях:

$$\Delta W = \mu_0 g |\vec{H}| M_J, \quad (4.5)$$

которое отличается от (4.2) наличием множителя Ланде и заменой квантового числа  $m_l$  для одного электрона на квантовое число  $M_J$ , квантующее проекцию полного механического момента всего атома. Это значит, что в слабых магнитных полях происходит расщепление уровня с квантовым числом  $J$  на  $2J + 1$  подуровень — вырождение полностью снимается. При этом величина расщепления через множитель Ланде зависит от квантовых чисел  $L$ ,  $S$  и  $J$ , но не зависит от главного квантового числа  $n$ . В результате расщепления энергетических уровней происходит расщепление спектральных линий на линейно поляризованные  $\pi$ -компоненты при  $\Delta M_J = 0$  и поляризованные по кругу

$\sigma$ -компоненты при  $\Delta M_J = \pm 1$ . При этом переход с  $M_{J1} = 0$  на  $M_{J2} = 0$  запрещен. Частотный интервал между компонентами

$$\Delta\nu = \frac{\Delta W_1}{h} - \frac{\Delta W_2}{h} = (M_{J1}g_1 - M_{J2}g_2) \frac{\mu_0}{h} |\overline{H}| = (M_{J1}g_1 - M_{J2}g_2) \Delta\nu_0. \quad (4.6)$$

В этой формуле разность в скобках есть правильная дробь, а  $\Delta\nu_0$  — рассмотренное выше нормальное расщепление без учета спина. Таким образом, учет спинового магнитного момента в слабых магнитных полях приводит к аномальному эффекту Зеемана, дающему величину расщепления спектральных линий в виде рациональных дробей от величины нормального расщепления. При этом число линий тонкой структуры становится больше трех (рис. 4.2).

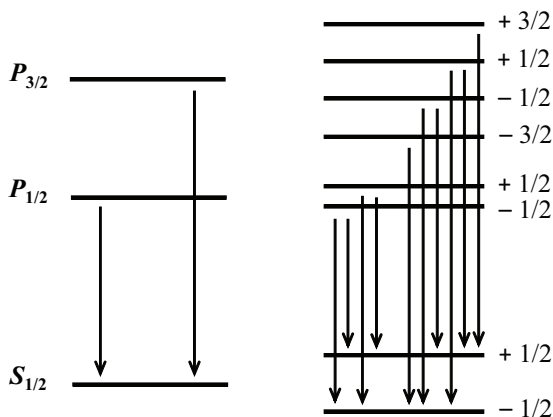


Рис. 4.2. Схема уровней и оптических переходов свободного атома (слева) и помещенного в слабое магнитное поле (справа)

Следует отметить, что при  $L \gg S$  и для одиночных термов  $S = 0$  магнитное расщепление остается нормальным, а уровни с  $L = S$  и с  $J = 0$  в соответствии с (4.4) не расщепляются в магнитном поле.



В сильных магнитных полях разрывается связь между суммарными орбитальным и спиновым моментами. В результате взаимодействия с таким полем атом получает дополнительную энергию:

$$\Delta W = A(LS) \cdot M_L M_S + \mu_0 |\vec{H}| M_L + 2\mu_0 |\vec{H}| M_S, \quad (4.7)$$

где числовая функция  $A(LS)$ , зависящая от квантовых чисел  $L$  и  $S$ , называется константой  $LS$ -связи. Дополнительная энергия зависит только от суммарных орбитальных и спиновых моментов через константу  $LS$ -связи и их проекций на направление магнитного поля, но не зависит от полного момента и его проекции. Картина расщепления уровней представлена на рис. 4.3.

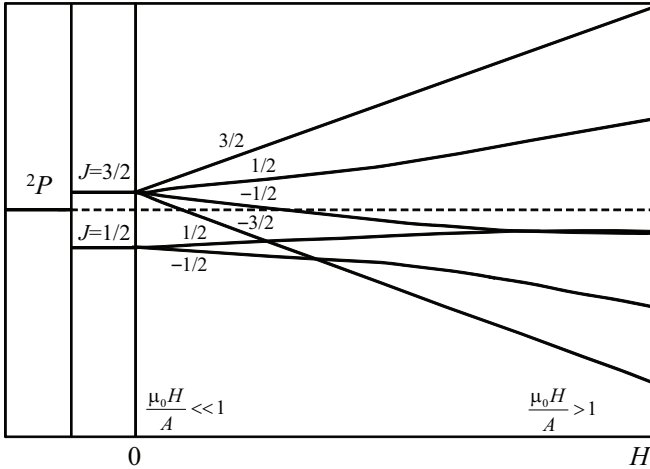


Рис. 4.3. Расщепление термов  $^2P$  в слабом и сильном магнитных полях

Разрешаются оптические переходы между подуровнями только без изменения проекции спина ( $\Delta M_S = 0$ ) при неизменном  $M_L$  ( $\pi$ -компоненты) и при его изменении  $\Delta M_L = \pm 1$  ( $\sigma$ -компоненты). В результате при оптических переходах меж-

ду уровнями, характеризующимися квантовыми числами  $J_1$  и  $J_2$ , возникают компоненты, смещенные друг относительно друга на частотный интервал:

$$\Delta\nu = \Delta M_L \Delta\nu_0 + \frac{M_S}{h} [A(L_2 S_2) M_{L_2} - A(L_1 S_1) M_{L_1}]. \quad (4.8)$$

Первый член дает нормальное расщепление на три компоненты, а второй дополнительно расщепляет каждую нормальную компоненту на  $2S + 1$  подкомпоненту, частотный интервал между которыми значительно меньше  $\Delta\nu_0$ .

В сильном магнитном поле за счет диамагнитного взаимодействия дополнительно проявляется квадратичный эффект Зеемана. Этот эффект приводит к смещению компонент спектральной линии в сторону увеличения их частот. Смещение пропорционально  $n^4$ , поэтому квадратичный эффект проявляется на переходах с уровней, характеризующихся большим значением главного квантового числа.

### **Эффект Штарка (Й. Штарк)**

Эффект Штарка — это расщепление или уширение спектральных линий при помещении атома во внешнее электрическое поле. В однородном электрическом поле напряженностью  $E$  атом получает дополнительную энергию

$$\Delta W = -\vec{E} \cdot \vec{D}, \quad (4.9)$$

где  $D$  — дипольный момент атома. Однако все матричные элементы дипольного момента, связывающие состояния атома одной четности  $\sum_i I_i$ , например внутри мультиплетов, равны нулю.

Поэтому в первом приближении теории возмущения взаимодействие атома с электрическим полем не должно приводить к изменению энергии атома. Это справедливо практически для всех атомов, кроме атома водорода и водородоподобных ионов, имеющих один электрон, из-за наличия в них вырождения по орби-

тальному квантовому числу  $l$ , кроме  $l = 0$ . Вырождение приводит к слабому нарушению сферической симметрии атома.

При помещении атома водорода или водородоподобных ионов в электрическое поле каждый уровень, характеризуемый главным квантовым числом  $n$ , расщепляется на  $2n - 1$  компоненты, характеризующиеся положительными значениями магнитного квантового числа  $m = 0, 1, 2, \dots (n - 1)$ . Величина этого расщепления пропорциональна абсолютной величине напряженности электрического поля, и она одинакова для всех компонент уровня  $n$ . Оптические переходы между компонентами уровней  $n$  и  $n \pm 1$  возможны при неизменном  $m$  ( $\Delta m = 0$ ) или при его изменении на единицу ( $\Delta m = \pm 1$ ). Как и в случае магнитного поля при переходах при  $\Delta m = 0$  перпендикулярно направлению электрического поля наблюдаются линейно поляризованные  $\pi$ -компоненты, а при  $\Delta m = \pm 1$  — поляризованные по кругу  $\sigma$ -компоненты. В отличие от эффекта Зеемана для эффекта Штарка характерно наличие значительно большего числа и  $\pi$ -, и  $\sigma$ -компонент. Например, при переходах между уровнями с  $n = 3$  и  $n = 2$  атома водорода, помещенного в постоянное электрическое поле, проявляются восемь  $\pi$ - и восемь  $\sigma$ -компонент (рис. 4.4).

Линейный эффект Штарка достаточно просто регистрируется при напряженности внешнего электрического поля порядка  $E = 10^5$  В/см. Эта величина близка к критической напряженности, при которой происходит пробой газового промежутка.

Для остальных атомов линейный эффект Штарка такого типа не наблюдается, но всегда имеет место квадратичный эффект Штарка, который обусловлен совместным взаимодействием энергетических состояний атома, характеризующихся квантовыми числами  $\gamma JM$  (уровень 1) и  $\gamma' J'M$  (уровень 2) друг с другом и с внешним электрическим полем. Здесь под  $\gamma$  и  $\gamma'$  понимается набор остальных квантовых чисел, например  $n, L$  и  $S$ , в случае нормальной связи между моментами количества движения, от которых зависит энергия рассматриваемых уровней.

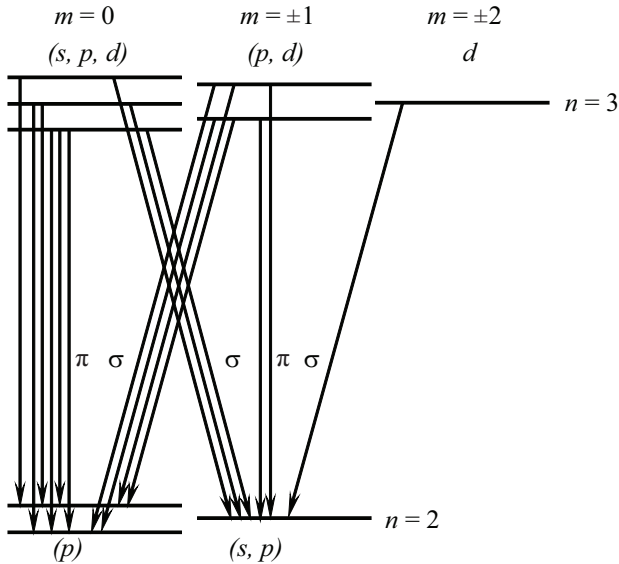


Рис. 4.4. Расщепление уровней атома водорода  $n = 2, 3$  в электрическом поле

Такой учет дает выражение для изменения энергетического расстояния между этими уровнями под действием внешнего электрического поля в виде выражения:

$$\Delta W_{1,2} = \pm \sqrt{\left(\frac{\Delta}{2}\right)^2 + |\langle \gamma J M | D_z | \gamma' J' M \rangle|^2 E^2}. \quad (4.10)$$

Здесь  $D_z$  — проекция дипольного момента перехода на направление электрического поля  $E$ ,  $\Delta$  — энергетическое расстояние между уровнями в отсутствии электрического поля. Выражение (4.10) справедливо тогда, когда  $\Delta$  много меньше разности энергий между рассматриваемыми уровнями и любыми другими уровнями атома. В случае слабого электрического поля, добавка энергии от которого (второй член под корнем) много мень-

ше  $(\Delta/2)^2$  (первый член под корнем), разложение корня (4.10) в ряд дает формулу квадратичного Штарк-эффекта:

$$\Delta W_1 = -\Delta W_2 = \frac{\Delta}{2} + E^2 \frac{|\langle \gamma JM | D_z | \gamma' J' M \rangle|^2}{\Delta}. \quad (4.11)$$

В этой формуле второй член и является дополнительной энергией, получаемой атомом от поля, и вызывающим расщепление энергетического уровня по проекциям полного момента атома на ось  $z$ , совпадающей с направлением электрического поля. Зависимость матричных элементов  $D_z$  от квантового числа  $M$  вычисляется в явном виде. После вычислений добавку энергии от взаимодействия атома с электрическим полем можно записать в простом виде

$$\Delta W_{\gamma JM} = E^2 (A_{\gamma J} + B_{\gamma J} M^2). \quad (4.12)$$

Это выражение прямо указывает на то, что энергетический уровень  $\gamma J$  расщепляется на компоненты  $|M| = J, J-1, J-2, \dots$  (рис. 4.5), причем величина расщепления пропорциональна квадрату напряженности электрического поля.

Все уровни, за исключением уровня  $M = 0$ , двукратно вырождены по знаку проекции момента. Уровни  $J = 0$  и  $J = 1/2$  не расщепляются, а только испытывают сдвиг. Характерной особенностью этого Штарк-эффекта является асимметрия расщепления — сильная зависимость расщепления от  $M$ . Несмотря на простоту выражения (4.12), сам процесс вычисления добавки энергии уровня в электрическом поле представляет собой сложную задачу вычисления коэффициентов  $A_{\gamma J}$  и  $B_{\gamma J}$ .

В случае сильного поля, когда второй член под корнем выражения (4.10) много больше первого, добавку энергии от поля можно представить в виде

$$\Delta W_{1,2} = \pm E \cdot |\langle \gamma JM | D_z | \gamma' J' M \rangle|, \quad (4.13)$$

т. е. квадратичный эффект переходит в линейный (рис. 4.6). Такая зависимость характерна при учете взаимодействия только двух уровней. Однако с увеличением напряженности электрического поля все большую роль начинают играть члены, учитывающие взаимодействие с другими уровнями. Вследствие этого зависимость от  $E$  становится не линейной, а более сложной.

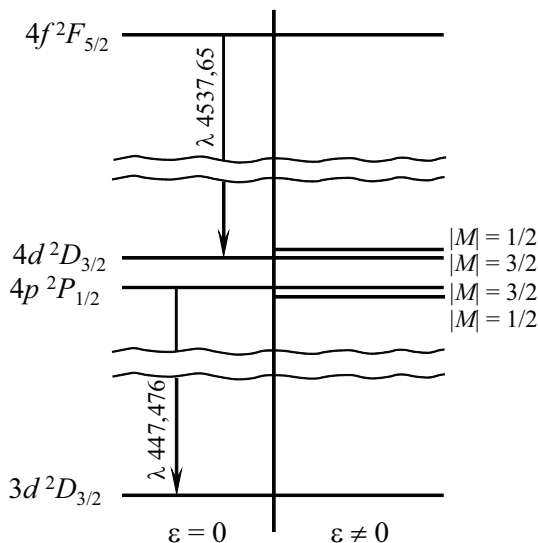


Рис. 4.5. Расщепление линий  $\lambda = 453,765$  и  $447,476$  нм  $ArII$  в электрическом поле

Расщепление спектральных линий, как и для атома водорода, обусловлено правилами отбора:  $M \rightarrow M$  —  $\pi$ -компонента,  $M \rightarrow M \pm 1$  —  $\sigma$ -компоненты. Частоты  $\pi$ - и  $\sigma$ -компонент определяются соотношениями

$$\begin{aligned} \nu_{\pi} &= \nu_0 + E^2 \left[ (A - A') + (B - B') M^2 \right], \\ \nu_{\sigma} &= \nu_0 + E^2 \left[ (A - A') + B M^2 - B' (M \pm 1)^2 \right]. \end{aligned} \quad (4.14)$$

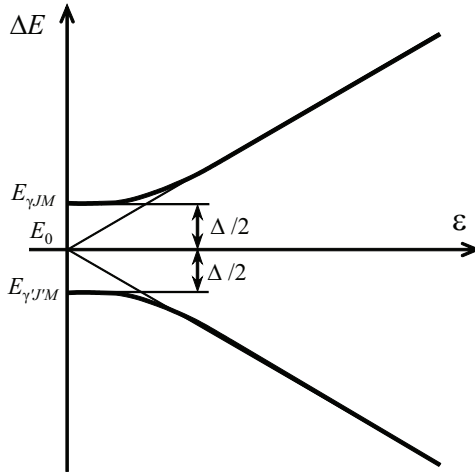


Рис. 4.6. Переход квадратичного Штарк-эффекта в линейный

Величина расщепления сильно падает с увеличением  $\Delta$  — разности энергий между уровнями свободного атома, поэтому, как правило, расщепление линий целиком определяется расщеплением верхнего терма. При максимальной напряженности электрического поля в газе  $E = 10^5$  В/см, не вызывающей его пробой, величина расщепления имеет порядок  $1 \text{ см}^{-1}$  при энергетическом расстоянии между взаимодействующими уровнями  $\Delta = 10 \text{ см}^{-1}$ . Но в случае молекул и конденсированных сред, в которых собственные внутренние электрические поля имеют гораздо большие значения — порядка  $10^8$  В/см, штарковское расщепление достигает большой величины — в несколько электроновольт.

В заключение следует отметить, что в переменном стохастическом электрическом поле, которое реализуется в плазме газового разряда, Штарк-эффект проявляется в виде уширения уровня и соответственно штарковского уширения спектраль-

ных линий. Это еще один сильный механизм уширения спектральных линий. Поскольку в плазме газового разряда стохастические электрические поля формируются главным образом свободными электронами как наиболее быстрыми заряженными частицами, то по штарковскому уширению линий можно определять концентрацию электронов в плазме. Для этого обычно используют спектральные линии водорода как наиболее чувствительные к этому эффекту. К тому же атомы водорода как самые малые атомы, легко проникают через любые стенки. Поэтому в земных условиях в любой плазме присутствуют атомы водорода.

### Вопросы для самоконтроля

1. В чем суть эффекта Зеемана?
2. Какова величина расщепления уровней при помещении атома во внешнее магнитное поле?
3. Что такое множитель Ланде?
4. Каковы правила отбора для нормального и аномального эффекта Зеемана?
5. В чем суть эффекта Штарка?
6. Какова величина расщепления уровней при помещении атома во внешнее электрическое поле?
7. Каковы правила отбора при возникновении эффекта Штарка?



---

## 5. Введение в молекулярную спектроскопию. Типы связей и симметрии в молекулах

---

**М**олекула представляет собой два или более атома, химически связанных между собой и образующих качественно новое устойчивое состояние вещества. Такое объединение происходит, когда потенциальная энергия молекулы понижается относительно суммы энергий свободных атомов. С общефизической точки зрения, такая ситуация реализуется посредством двух основных видов химической связи: 1) ионной, или гетерополярной; 2) ковалентной, или гомеополярной.

1. Ионная связь осуществляется благодаря электростатическому притяжению ионов, образующих нейтральную молекулу. Образование же самих атомных ионов обусловлено тенденцией атомов к полному заполнению своих внешних электронных оболочек. Так, при сближении атома, у которого число электронов на внешней оболочке меньше (равно) половины предельной величины, с атомом, у которого не хватает такого же числа электронов для полного заполнения внешней оболочки, в ряде случаев оказывается энергетически выгодно первому атому отдать свои внешние электроны второму атому. При этом оба атома будут иметь полностью заполненные внешние оболочки, но каждый из них будет обладать избыточным электрическим зарядом противоположного знака, т. е. каждый из них

становится ионом с противоположным электрическим зарядом. В результате чего они электростатически притягиваются друг к другу. Такой вид химической связи характерен для простых молекул, состоящих из разных атомов, например щелочно-галогидных молекул: NaCl, LiF, KI и т. д.

2. Ковалентная связь основана не на передаче внешних электронов атомов друг другу, а на их обобществлении. Обобществление происходит таким образом, чтобы у каждого атома оказывалась заполненной внешняя электронная оболочка. В результате обменного взаимодействия обобществленных электронов образуется устойчивая молекула, энергия связи которой в ряде случаев больше, чем у молекул с ионной связью. Типичными представителями таких молекул являются простые молекулы, состоящие из атомов одного сорта: Cl<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> и т. п., а также некоторые сложные молекулы: CH<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub> и т. п.

Эти два вида химической связи являются предельными. Типичное значение энергии диссоциации (распада молекулы на атомы) при этих видах связи составляет величину  $D_e \approx 4 \text{ эВ}$  на одну связь. Для большинства же молекул характерны промежуточные типы химических связей, т. е. одновременное действие и ковалентной, и ионной связей в той или иной пропорции.

Кроме этого, существует еще один вид химической связи, который можно отнести к предельному. Это связь, осуществляемая за счет сил Ван-дер-Ваальса, обусловленных электродипольным притяжением поляризованных в результате взаимного влияния атомов. Энергия этой связи мала — на один-два порядка слабее, чем у связей предыдущего типа. Эта связь характерна для атомов с полностью заполненными внешними оболочками, например для атомов инертных газов.

Квантовая механика представляет электрон не в виде концентрированной сосредоточенной частицы, а в виде облака, плотность которого в данной области пространства предполагает вероятность нахождения в нем электрона. Эта базовая физическая теория атома была принята на вооружение химией,

в которой для обозначения электронного облака принят термин «орбиталь». Было показано, что  $s$ -орбиталь ( $l = 0$ ) имеет сферическую форму, а  $p$ -орбиталь ( $l = 1$ ) представляется в виде трех взаимоперпендикулярных лепестков  $p_x$ ,  $p_y$  и  $p_z$ , вытянутых вдоль соответствующих осей координат, более сложный вид имеют  $d$ - и  $f$ -орбитали (рис. 5.1). Следует отметить, что валентные электроны свободных атомов находятся, как правило, в  $s$ - или  $p$ -состояниях и гораздо реже в  $d$ -состоянии. Электронная плотность пятикратно вырожденного  $d$ -состояния свободного атома  $d_{z^2}$ ,  $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{zx}$ ,  $d_{xy}$  и  $d_{yz}$  представляется в виде четырех лепестков. На каждой  $s$ -,  $p_x$ -,  $p_y$ -,  $p_z$ -,  $d_{z^2}$ -,  $d_{x^2-y^2}$ -,  $d_{zx}$ -,  $d_{xy}$ - и  $d_{yz}$ -орбитали может находиться до двух электронов. Если на орбитали находится один электрон, то такой электрон называется неспаренным.

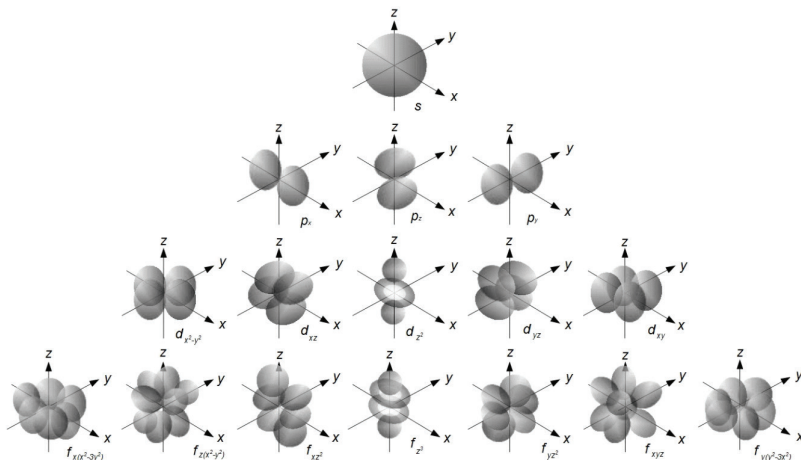


Рис. 5.1. Пространственное изображение  $s$ -,  $p$ -,  $d$ - и  $f$ -орбиталей свободного атома

На основе квантово-механической теории были разработаны модели химической связи в сложных органических

молекулах, усовершенствованы методы определения их состава и пространственной структуры. Впервые квантово-механическая модель химической связи была создана в 1927 году Ф. Лондоном и В. Гайтлером в применении к молекуле водорода. Ими было показано, что ковалентные связи обязаны перекрытию валентных орбиталей неспаренных электронов, которое возникает в том случае, когда электроны обоих атомов имеют противоположно направленные спины. Область перекрытия орбиталей содержит повышенную электронную плотность, к которой и притягиваются положительно заряженные ядра. При этом потенциальная энергия взаимодействия атомов имеет минимум при расстоянии между ядрами, значительно меньшем удвоенного размера орбиталей связываемых атомов (для водорода это  $2a_0$ ). Когда спины обоих электронов параллельны, то система не имеет минимума потенциальной энергии (рис. 5.2).

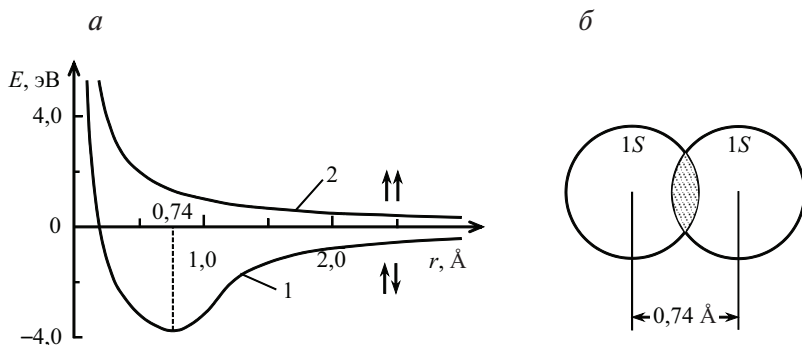


Рис. 5.2. Потенциальные кривые взаимодействия атомов водорода: *a* — при антипараллельных (1) и параллельных (2) спинах взаимодействующих электронов; *б* — область перекрытия *s*-орбиталей

В сложных органических молекулах существенного изменения механизма образования химической связи не происходит,

хотя ситуация становится сложнее. Рассмотрим это на примере бензола  $C_6H_6$ . Атом углерода имеет электронную конфигурацию  $1s^2 2s^2 2p^2$ . Два внешних неспаренных электрона на  $2p$ -орбиталях должны образовывать две связи с другими элементами, т. е. углерод должен быть двухвалентным, например как в радикале  $CH_2$ . Однако имеется огромное количество соединений, в которых углерод четырехвалентен. Это связано с тем, что при образовании химической связи происходит перестройка электронной конфигурации атома. В частности, в атоме углерода в результате перехода одного  $2s$ -электрона на  $2p$ -орбиталь может образовываться электронная конфигурация типа  $1s^2 2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$ . Углерод с такой  $2p$ -орбиталью должен образовывать три сильные связи, расположенные под прямым углом друг к другу (рис. 5.1), и одну слабую связь с помощью  $2s$ -орбитали. Однако опыт показывает, что в бензоле углерод образует три тетраэдрически расположенные связи одинаковой прочности (угол между связями равен  $120^\circ$ ). Было установлено, что эти связи обусловлены  $sp^2$ -гибридизацией, волновые функции которой являются линейной комбинацией негибридных  $2s$ -,  $2p_x$ - и  $2p_y$ -орбиталей. Гибридные волновые функции образуют в плоскости ( $xy$ ) три эквивалентные орбитали, расположенные под углом  $120^\circ$  (рис. 5.3). В этом случае  $sp^2$ -гибридные орбитали образуют три химические связи в плоскости молекулы ( $xy$ ). Две из них связывают соседние атомы углерода, а третья связывает атом водорода (рис. 5.3). Эти три связи обусловлены перекрытием электронных облаков и называются  $\sigma$ -связями, а сами электроны —  $\sigma$ -электронами. Эти связи являются наиболее сильными, их могут образовывать  $s$ -,  $p$ - и  $d$ - электроны.

В химии энергию связи принято выражать в ккал/моль или Дж/моль, а в физике — в электронвольтах ( $1 \text{ ккал/моль} \approx 4,35 \cdot 10^{-2} \text{ эВ}$ ). В частности, энергия  $C-C$  связи равна  $83 \text{ ккал/моль} = 3,6 \text{ эВ}$  при длине связи, равной  $0,154 \text{ нм}$ , энергия  $C-H$  связи равна  $101 \text{ ккал/моль} = 4,4 \text{ эВ}$ .

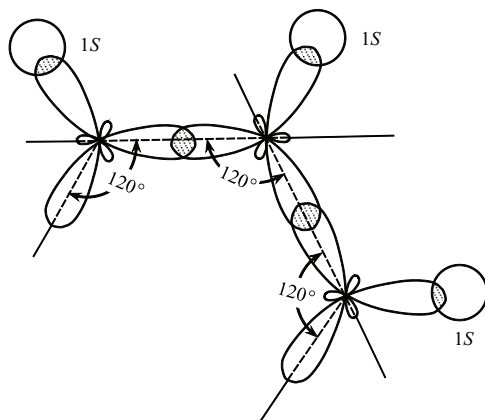


Рис. 5.3. Гибридные  $sp^2$ -орбитали атомов углерода и образование  $\sigma$ -связи в молекуле бензола

При  $sp^2$ -гибридизации орбиталь  $2p_z$  остается негибридной и располагается перпендикулярно к плоскости ( $xy$ ). Электроны, находящиеся на этой орбитали, называются  $\pi$ -электронами и образуют в молекулах  $\pi$ -связь (рис. 5.4).

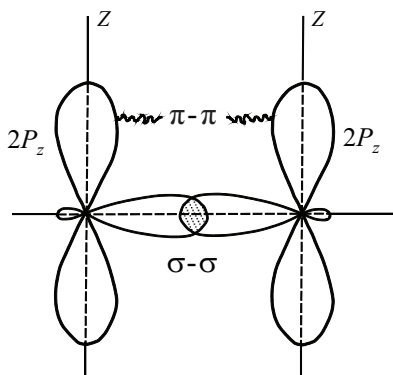


Рис. 5.4. Образование  $\sigma$ - и  $\pi$ -связей в органических молекулах

Два  $\pi$ -электрона образуют одну  $\pi$ -связь. Энергия этой связи меньше энергии  $\sigma$ -связи, в частности энергия C—C  $\pi$ -связи равна 40 ккал/моль = 1,74 эВ. Но при ее наличии одновременно с присутствием  $\sigma$ -связи образуется общая двойная C=C связь с меньшей длиной — 0,134 нм. Эта связь препятствует вращению частей молекулы вокруг  $\sigma$ -связи. Такую связь могут образовывать и валентные  $d$ -электроны. Кроме того, валентные  $d$ -электроны могут образовывать слабую  $\delta$ -связь.

Химические связи могут образовывать только неспаренные внешние электроны взаимодействующих атомов. Например, атом азота входит в состав органических и биологических молекул и имеет электронную конфигурацию  $1s^2 2s^2 2p^3$ . При образовании молекул в атоме азота также происходит  $sp^2$ -гибридизация. Ее коренным отличием от гибридизации в углероде является то, что на одной из гибридных орбиталей азота находятся два спаренных электрона и  $\sigma$ -связь не образовывается. Такие орбитали называются несвязывающими  $n$ -орбиталями, а находящиеся на них электроны называются  $n$ -электронами. Они имеются не только в азоте, но и в кислороде, сере и других атомах.

Если энергия молекулярной орбитали ниже энергии разделенных атомов, то такая орбиталь называется связывающей. Если же ее энергия выше энергии разделенных атомов, то орбиталь называется разрыхляющей и обозначается знаком \*, стоящим справа у символа орбитали, например  $\sigma^*$  и  $\pi^*$ . Если энергия молекулярной орбитали равна энергии разделенных атомов, например в случае  $n$ -электронов, то такая орбиталь называется несвязывающей.

Экстремальная зависимость энергии  $\sigma$ -связи молекулы от расстояния между ядрами атомов (см. рис. 5.2, кривая 1) определяет основу конфигурации самой молекулы. Наличие дополнительной  $\pi$ -связи придает этой конфигурации жесткость. Если нет  $\pi$ -связи, то энергия может иметь не один, а несколько минимумов при разном расстоянии или углах между атома-

ми. Таким образом, число, вид и жесткость химических связей образуют конфигурацию молекулы.

Форма и размеры молекул могут быть разнообразными. Под ними принято понимать форму и размеры равновесной конфигурации ядер атомов в основном, т. е. в невозбужденном состоянии молекулы.

Молекулы бывают линейными, плоскими и объемными. Они могут состоять из разветвленных и неразветвленных цепей атомов, из кольцевых структур, из пирамидальных структур и т. п. Возможны гибкие связи между отдельными частями молекулы, вокруг которых эти части могут вращаться (крутильные колебания).

Простейшие молекулы — линейные. К ним относятся все двухатомные и ряд более сложных молекул, например  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_4\text{H}_2$  и т. д. Ядра этих молекул в невозбужденном состоянии располагаются на одной прямой линии. К плоским молекулам относятся все нелинейные трехатомные молекулы и ряд более сложных, например  $\text{H}_2\text{CO}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  и т. д. Остальные молекулы являются объемными. В простейшем случае 4–5-атомные молекулы имеют форму правильных трехгранных пирамид, например  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_4$ .

Во многих молекулах атомы в равновесном состоянии располагаются симметрично относительно некоторых плоскостей, осей или точки — центра. В этом случае принято говорить, что молекула обладает симметрией по отношению к элементам симметрии. К таким элементам относятся:

1) плоскость симметрии — это плоскость, которую можно изобразить в молекуле таким образом, что при отражении от нее атомы либо остаются на месте, либо одинаковые атомы меняются местами. Она обозначается буквой  $\sigma$ ;

2) ось симметрии  $n$ -го порядка, проходящая через молекулу, и при повороте вокруг нее на угол  $2\pi/n$  происходит обмен местами лишь некоторых одинаковых атомов. Она обозначается как  $C_n$ ;



3) зеркально-поворотная ось, когда молекула преобразуется сама в себя при повороте вокруг этой оси на угол  $2\pi/n$  с последующим отражением в плоскости, перпендикулярной оси. Эта ось обозначается как  $S_n$ ;

4) центр симметрии  $i$  (центр инверсии) есть точка, при отражении в которой происходит лишь обмен между некоторыми одинаковыми атомами.

Каждому элементу симметрии соответствуют операции симметрии: повороты и отражения, которые оставляют сам элемент симметрии неизменным и переводят нормальную конфигурацию молекулы саму в себя. Операции симметрии обозначаются теми же символами, что и элементы симметрии. Атомы одного сорта, меняющиеся местами при операциях симметрии, называются эквивалентными. Многоатомную молекулу можно рассматривать как состоящую из совокупностей эквивалентных атомов. Однако не все атомы одного сорта являются эквивалентными, например в молекуле  $\text{H}_3\text{C} - \text{CCl}_3$  три атома водорода образуют одну, а три атома хлора — другую совокупность эквивалентных атомов, в то время как атомы углерода такой совокупности не образуют.

Молекула характеризуется набором элементов симметрии, которые определяют группу операций симметрии. Принято говорить, что молекула принадлежит к определенной группе симметрии. Комбинация операций симметрии, при которой хотя бы одна точка пространства остается неизменной, называется точечной группой.

## Вопросы для самоконтроля

1. Приведите примеры химических соединений с ионной, ковалентной (полярной и неполярной) и Ван-дер-Ваальсовой связями?

2. Как происходит механизм образования химической связи?
3. Что такое связывающая и несвязывающая молекулярные орбитали?
4. Приведите примеры линейных, плоских и объемных молекул.
5. Какие существуют элементы симметрии у молекул?
6. Какие существуют операции симметрии у молекул?

---

## 6. Электронная, колебательная и вращательная энергии молекулы

---

**В** отличие от атомов, в молекулах, кроме электронного движения, существуют еще два вида внутренних движений: колебательное движение, т. е. относительное движение ядер в связанной с молекулой системе координат, и вращательное движение — периодическое изменение ориентации молекулы в пространстве (в лабораторной системе координат). Общее число независимых координат, которые называются степенями свободы, характеризующих положение ядер  $N$ -атомной молекулы, равно  $3N$ . Из них три степени свободы относятся к поступательному движению центра тяжести молекулы, как цельной структуры. Остальные  $3N - 3$  независимых координат описывают внутренние степени свободы. В общем случае вращательное движение описывается тремя степенями свободы, только вращение линейных молекул характеризуется всего двумя степенями. Поэтому на колебательное движение молекулы приходится  $3N - 6$ , а для линейной молекулы  $3N - 5$  степеней свободы. Все виды внутреннего движения молекулы квантуются, и каждая степень свободы, характеризующая внутреннее движение, описывается своим собственным квантовым числом.

Для молекулы всегда выполняется соотношение

$$E_{\text{эл}} \gg E_{\text{кол}} \approx E_{\text{эл}} (m / M)^{1/2} \gg E_{\text{вр}} \approx E_{\text{эл}} (m / M), \quad (6.1)$$

где  $E_{эл}$  — электронная энергия взаимодействия электронов с ядрами и между собой,  $E_{кол}$  — энергия колебательного движения,  $E_{вр}$  — энергия вращательного движения,  $m$  и  $M$  — масса электрона и ядра соответственно. Отношение  $m/M$  составляет величину порядка  $10^{-4} \dots 10^{-5}$ . Поэтому внутреннюю энергию молекулы можно разделить на три вида: электронную, колебательную и вращательную.

*Электронная энергия молекулы.* В силу медленности движения ядер атомов, образующих молекулу, по сравнению с движением электронов ( $V_e \approx 10^8$  см/с) для описания электронной энергии можно пользоваться адиабатическим приближением, т. е. считать ядра неподвижными. В таком приближении в электронную энергию молекулы включают: 1) кинетическую энергию электронов; 2) энергию взаимодействия электронов с ядрами; 3) энергию взаимодействия электронов друг с другом; 4) энергию взаимодействия ядер друг с другом. В адиабатическом приближении электронная энергия не зависит от конфигурации ядер, а зависит только от их относительных координат (конфигурационные координаты), которые выражаются через расстояния между атомами и углами между связями. В частности, для двухатомной молекулы единственной конфигурационной координатой является расстояние между атомами —  $r$ , т. е. в них электронная энергия  $U = U(r)$  является функцией от  $r$  (рис. 6.1) и исполняет роль потенциальной энергии по отношению движения ядер.

При  $r \rightarrow \infty$  молекула диссоциирует, т. е. распадается на два отдельных атома, сумма электронных энергий которых составляет

$$\varepsilon_{el}^{(1)} + \varepsilon_{el}^{(2)} = U(\infty). \quad (6.2)$$

При  $r \rightarrow 0$  вследствие кулоновского отталкивания ядер  $U(0) \rightarrow \infty$ . Молекула может быть устойчивой лишь тогда, когда при некотором  $r_0$  ( $0 < r_0 < \infty$ ) имеется минимум электронной

энергии  $U(r_0) = W_e$ . Расстояние между ядрами, соответствующее минимуму электронной энергии  $r_0$ , называется равновесным.

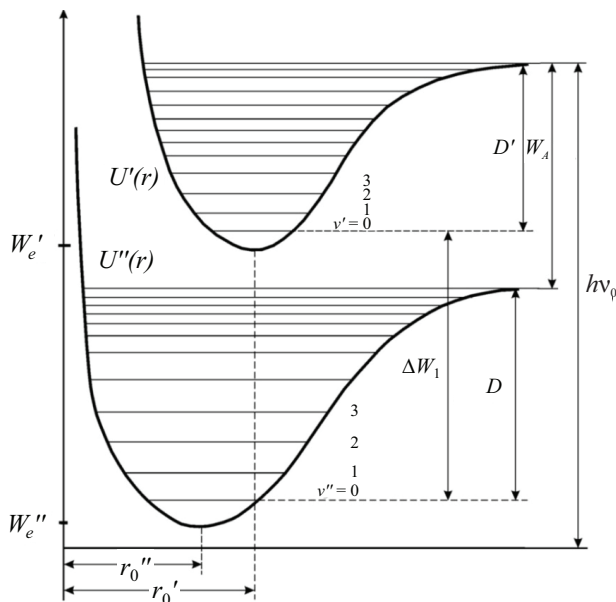


Рис. 6.1. Конфигурационные кривые (адиабатические потенциалы) основного ( $U''$ ) и возбужденного ( $U'$ ) электронных состояний молекулы; горизонтальные линии — уровни колебательной энергии молекулы

Для расчета электронной энергии многоатомных молекул используется несколько приближенных квантово-механических методов. Наиболее широко применяется метод молекулярных орбиталей, в котором движение валентных электронов описывается молекулярной волновой функцией  $\Psi(x, y, z)$ . Эту функцию приближенно представляют в виде линейных комбинаций одноэлектронных волновых функций  $N$ -атомов, образующих молекулу

$$\Psi(x, y, z) = \sum_{i=1}^N c_i \psi_i(x, y, z), \quad (6.3)$$

здесь  $\psi_i(x, y, z)$  — волновая функция валентного электрона  $i$ -го атома,  $c_i$  — коэффициенты, которые находятся из решения уравнения Шредингера с некоторым эффективным гамильтонианом. Молекулярные орбитали классифицируют по их симметрии: если волновая функция при отражении в центре молекулы сохраняет знак, то такая молекулярная орбиталь называется четной, а функция обозначается как  $\psi_g$  ( $g$ -герада). В противном случае — нечетной  $\psi_u$  ( $u$ -унгерада).

С классической точки зрения, при равновесном расстоянии ядра не должны колебаться, и при этом полная энергия молекулы определяется только чисто электронной энергией

$$U(r_0) = W_e, \quad (6.4)$$

а сама величина  $W_e$  определяется как электронный уровень энергии молекулы (основного  $W''_e$  или возбужденного  $W'_e$ ). Разность

$$U(\infty) - U(r_0) = D \quad (6.5)$$

называется энергией диссоциации молекулы, т. е. распада молекулы на атомы.

В отличие от атома для молекулы характерна аксиальная симметрия собственного электрического поля вдоль направления химических связей. При такой симметрии проявляется зависимость электронной энергии от проекции орбитального момента электрона на ось симметрии (эффект Штарка). Сам же орбитальный момент количества движения электрона не сохраняется и поэтому не может служить характеристикой молекулы. Однако сохраняется проекция орбитального момента электрона на ось симметрии  $l_z$ , которая квантуется по обычным законам:  $l_z = m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \pm l$ . В соответствии с эффектом

Штарка энергия электронного состояния зависит только от абсолютной величины  $|m_l|$ . Поэтому для характеристики молекулярного электрона вводится квантовое число  $\lambda = |m_l|$ . Электроны, имеющие одинаковые  $\lambda$ , называются эквивалентными и образуют  $\sigma$ -,  $\pi$ -,  $\delta$ -оболочки. При этом в соответствии с принципом Паули с учетом спина электрона  $s = \pm 1/2$  в  $\sigma$ -оболочке может находиться только два эквивалентных электрона, а в  $\pi$ - и  $\delta$ -оболочках — по четыре электрона. Для характеристики электронной энергии молекулы вводится квантовое число

$$\Lambda = \left| \sum_i m_{li} \right|, \text{ которое играет ту же роль, что квантовое число } L$$

для атома при  $LS$ -связи. При этом каждое состояние образуется столько раз, сколько раз образуется указанная сумма. По аналогии с атомами электронное состояние простых молекул (электронный энергетический уровень или спектральный терм) обозначают в соответствии со значением квантового числа  $\Lambda$  заглавными буквами греческого алфавита:  $\Lambda = 0(\Sigma)$ ,  $1(\Pi)$ ,  $2(\Delta)$ ,  $3(\Phi)$ ,  $4(\Gamma)$  и т. д.

Для двухатомной молекулы, являющейся результатом объединения двух атомов, находящихся в начальных состояниях  $L_1$  и  $L_2$ , значения  $\Lambda$  определяется как  $\Lambda = 0, 1, 2, \dots L_1 + L_2$ . На результат оптических переходов из состояний  $\Sigma$  влияет четность этих состояний, которая бывает положительной ( $\Sigma^+$ ), если четность состояний обоих атомов, образующих молекулу, одинакова, и отрицательной ( $\Sigma^-$ ) — в противном случае. Остальные электронные состояния молекулы представляют собой суперпозицию положительных и отрицательных состояний.

Для молекул, состоящих из двух одинаковых атомов, важно взаимное направление суммарных спиновых моментов атомов. Если они параллельны, то такое состояние называется унгерадой и обозначается как  $\Lambda_u$ . Если же суммарные спины антипараллельны, то молекулярное состояние называется герадой и обозначается как  $\Lambda_g$ . Унгерода соответствует неустойчивому

(разлетному) состоянию молекулы или разрыхляющей орбитали. Уровни электронной энергии молекулы при  $\Lambda \neq 0$  в соответствии с эффектом Штарка дважды вырождены. Но при этом каждое электронное состояние может обладать разной мультиплетностью.

На спиновые моменты отдельных атомов, образующих молекулу, аксиальное электрическое поле не действует. Поэтому они складываются в полный спиновый момент молекулы  $S$  по обычным правилам квантового сложения векторов, т. е.  $S$  может принимать значения от  $|S_1 + S_2|$  через единицу до  $|S_2 - S_1|$ , образуя мультиплетность молекулярного электронного уровня  $\chi = |\chi_1 + \chi_2 - 1|, |\chi_1 + \chi_2 - 3|, \dots, |\chi_1 - \chi_2| - 1|$ .

Таким образом, для двухатомной молекулы энергетическое электронное состояние обозначают практически так же, как и для атома в приближении  $LS$ -связи, т. е.:

$$^{\chi} \Lambda_{g(u)}^{+(-)}. \quad (6.6)$$

Для двухатомной молекулы возбужденные состояния характеризуются, как правило, квантовым числом  $\Lambda \leq 2$ . При больших числах  $\Lambda$  электронные состояния с разными  $\Lambda$  перемешиваются.

Пример образования молекулы из атомов: Al ( $3s^2 3p^1 \ ^2P^0$ ) и H ( $1s^1 \ ^2S^0$ ). У обоих атомов четность одинакова, поэтому четность молекулярного электронного уровня положительна. Возможные значения квантового числа  $\Lambda = 0, 1$ , а мультиплетности —  $\chi = 1, 3$ . Для этой молекулы получаем четыре электронных термина:  $^1\Sigma^+, ^1\Pi, ^3\Sigma^+, ^3\Pi$ . Основным состоянием этой молекулы, соответствующим минимуму квантовых чисел, является  $^1\Sigma^+$ . Молекула водорода  $H_2$ , образуемая из атомов в состоянии  $^2S$ , имеет два электронных уровня в основном состоянии:  $^1\Sigma_g^+$  и  $^3\Sigma_u^+$ . Последнее состояние соответствует разрыхляющей орбитали. Молекула азота  $N_2$ , образованная из атомов, находящихся в состояниях  $^4S$ , имеет четыре электронных уровня:  $^1\Sigma_g^+, ^5\Sigma_g^+, ^3\Sigma_u^+$  и  $^7\Sigma_u^+$ .



Для переходов между молекулярными электронными уровнями правил отбора в строгом смысле, как у атомов, не существует. Оптические переходы возможны между электронными состояниями разной симметрии. Запрещены переходы между уровнями разной мультиплетности, но эти запреты не столь сильны, как в атомах, и их сила зависит от типа связывающих электронов ( $\sigma$ ,  $\pi$  или  $\delta$ ).

Для многоатомных молекул из-за сильного взаимодействия разных электронных состояний выделяются две группы электронных уровней энергии: синглетные, которые обозначают как  $S_i$  (основное состояние синглетное и обозначается как  $S_0$ ), и триплетные —  $T_i$ , здесь  $i$  — нумерует уровень энергии, начиная с нижнего. Следует иметь в виду, что каждый синглетный и триплетный уровни представляют собой систему электронных подуровней, которые обозначаются в символах неприводимых представлений теории групп. Эти подуровни проявляются в спектрах излучения и поглощения молекул при определенных условиях.

*Колебательная энергия.* Колебательное движение молекулы описывается  $3N-5$  степенями свободы для линейных молекул и  $3N-6$  — для остальных. Поскольку это движение внутреннее, то каждая степень свободы характеризуется своим собственным квантовым числом, которое обозначается как  $V_i$  и может принимать значения ограниченного целочисленного ряда:  $V_i = 0, 1, 2, \dots, V_{\max}$ . При этом колебательная энергия составит

$$E_{Vi} = h \nu_i \left( V_i + \frac{1}{2} \right), \quad (6.7)$$

где  $\nu_i$  — частота колебаний, соответствующая  $i$ -й степени свободы (колебательная мода).

В отличие от классического осциллятора квантовый осциллятор обладает минимальной (ненулевой) энергией

$$E_{0i} = \frac{h \nu_i}{2}. \quad (6.8)$$

Для колебательного движения ядер электронная энергия молекулы является потенциальной энергией (рис. 6.1). В случае гармонического осциллятора зависимость электронной энергии от конфигурационной координаты описывается параболой. Для гармонического осциллятора энергетическое расстояние между колебательными уровнями одной моды ( $V_i$ ) будет одинаковым. При этом правилами отбора разрешены оптические переходы с изменением колебательного квантового числа на единицу и в спектре излучения (поглощения) двухатомной молекулы — гармонического осциллятора, которой присуща только одна колебательная мода, должна проявляться всего одна спектральная линия. Но мы перед этим показали, что электронная энергия молекулы описывается не параболой, а более сложной кривой. При увеличении конфигурационной координаты она стремится к конечному пределу (рис. 6.1) по закону

$$E_{V_i} = A + \frac{B}{r^\alpha}, \quad (6.9)$$

где  $A$  и  $B$  — эмпирические константы.

При таком поведении электронной энергии энергетическое расстояние между колебательными уровнями уменьшается по мере увеличения колебательного квантового числа, т. е. постепенно сходится по мере приближения их к энергии диссоциации:

$$E_{V_i} = h\nu_i \left( V_i + \frac{1}{2} \right) + xh\nu_i \left( V_i + \frac{1}{2} \right)^2, \quad (6.10)$$

где  $x$  — коэффициент ангармоничности имеет порядок  $10^{-2}$ . Кроме того, из законов квантовой механики следует, если показатель степени  $\alpha \geq 2$  в (6.9), то число колебательных уровней должно быть ограничено. На границе существования молекулы атомы связаны силами Ван-дер-Ваальса, которые обратно пропорциональны  $r^6$ . Поэтому для молекул число колебательных

уровней ограничено. Например, у молекулы  $\text{H}_2$  число колебательных уровней в основном электронном состоянии равно 15. Учет ангармоничности приводит к изменению правил отбора, а именно: разрешаются оптические переходы с любым изменением квантового числа  $V$ , но вероятность перехода уменьшается с увеличением разности  $\Delta V$ . При этом оптический переход  $V=0 \rightarrow V=1$  называется главным обертоном, а остальные — обертоны высшего порядка.

В многоатомных молекулах с  $3N-6$  колебательными степенями свободы полная энергия колебательного движения описывается суммой всех колебательных мод, которые описываются собственными колебательными квантовыми числами:

$$E_{vib} = E_{V_1, V_2, \dots, V_r} = h \sum_{i=1}^{3N-6} \left[ v_i \left( V_i + \frac{1}{2} \right) \right] + h \sum_{i=1}^{3N-6} \left[ x_i v_i \left( V_i + \frac{1}{2} \right)^2 \right]. \quad (6.11)$$

При колебаниях могут изменяться: расстояния между атомами — такие колебания называются валентными, угловые параметры — деформационные колебания, положения одной части молекулы относительно другой — крутильные колебания. Эти колебания могут быть как плоскостными, так и внеплоскостными. Величина кванта валентных колебаний больше квантов деформационных и крутильных колебаний ( $h\nu_{\text{деф}} \approx h\nu_{\text{кр}} \approx 0,1 h\nu_{\text{вал}}$ ). Частоты  $\nu_i$  всех этих колебаний в основном электронном состоянии молекулы, представленном в виде гармонического осциллятора, называются нормальными модами. Для гармонического осциллятора разрешены оптические переходы с изменением на единицу только одного колебательного квантового числа. При наличии ангармоничности это правило нарушается, а также разрешаются оптические переходы с изменением любого колебательного квантового числа. При изменении одного колебательного квантового числа более чем на единицу частоты таких переходов называются обертонами. При одновременном изменении нескольких колебательных

квантовых чисел частоты переходов называются составными. В последнем случае разрешаются оптические переходы между уровнями разной четности суммарных колебательных чисел

$\sum_{i=1}^{3N-6} \nu_i$ . При этом колебательные уровни с четным значением сум-

мы квантовых чисел обозначаются герадой ( $g$ ), а нечетное — унгерадой ( $u$ ). В этом обозначении разрешены переходы типа  $u \leftrightarrow g$ .

Самостоятельные оптические переходы между колебательными уровнями энергии возможны лишь при наличии у молекулы постоянного электрического дипольного момента. Для го-меополярных двухатомных молекул такой момент равен нулю. Однако оптические переходы с одновременным изменением электронного состояния молекулы и ее колебательного состояния разрешены. Чисто колебательный спектр излучения (поглощения) молекулы проявляется в ближней ИК-области. Электронно-колебательный спектр наблюдается в более коротковолновых областях спектра.

### **Вращательная энергия молекул**

На нее приходится две степени свободы (двухатомные молекулы) и три степени — для остальных. Вращение молекулы характеризуется моментом вращения, который квантуется числом  $J$ , его проекцией на ось симметрии самой молекулы, квантуемой числом  $K$ , и на лабораторную систему координат, квантовое число которой зачастую обозначается так же  $K$ . Квантовые числа  $K$  могут принимать  $2J + 1$  значений от 0 до  $\pm J$  через единицу. По типу вращения молекулы подразделяются на три вида: сферический, симметричный и асимметричный волчок. В свою очередь, симметричный волчок подразделяется на вытянутый и сплюснутый волчки.

Для первых двух типов молекул вращательная энергия хорошо описывается выражением

$$E_{J,K} = BJ(J+1) + (A-B)K^2. \quad (6.12)$$

Здесь  $A = \frac{h^2}{2\pi I_a}$ ,  $B = \frac{h^2}{2\pi I_b}$  — постоянные вращения молекулы,

$I_a$  и  $I_b$  — главные моменты инерции молекулы относительно ее главных осей  $a$  и  $b$ . Для асимметричного волчка нет общего уравнения, которое бы описывало его вращательное движение. Поэтому для каждой молекулы такого типа значения вращательной энергии находятся индивидуально.

### **Линейная молекула**

Вращательная энергия линейной молекулы описывается только первым членом уравнения (6.12). Энергетическое расстояние между вращательными уровнями энергии равно  $2B(J + 1)$ , и оно в  $\sqrt{m/M}$  раз меньше расстояния между колебательными уровнями. Постоянная вращения  $B$  велика для легких молекул и уменьшается с увеличением их молекулярной массы. Для линейных молекул характерно вырождение вращательных уровней энергии по проекции момента вращения  $K$  на ось симметрии молекулы. По этому квантовому числу каждый вращательный уровень оказывается  $(2J + 1)$  раз вырожден. Это означает, что при тепловом (термодинамическом) равновесии максимальная заселенность вращательных уровней реализуется для уровня с квантовым числом  $J_m = [(2kT/B)^{1/2} - 1]/2$ . При наличии постоянного электрического дипольного момента оптические переходы в таких молекулах разрешены при изменении квантового числа  $J$  на единицу. Эти переходы дают спектр линий поглощения или излучения, равноотстоящих друг от друга, в средней ИК-области. Учет нежесткости волчка приводит к слабому схождению линий при больших  $J$ .

### **Сферический волчок**

Для него все три момента инерции одинаковы:  $I_a = I_b = I_c$ . Энергия вращения таких молекул (типа правильных пирамид) описывается такой же, как и для линейной молекулы, формулой. Однако поскольку такая молекула является объемной,

т. е. обладает тремя вращательными степенями свободы, то каждый ее вращательный уровень оказывается вырожденным  $(2J + 1)^2$  раз по проекции момента вращения на ось молекулы и ось лабораторной системы координат. Поэтому при термодинамическом равновесии наиболее заселенным является вращательный уровень с  $J_m = [(4kT/B)^{1/2} - 1]/2$ . У таких молекул электрический дипольный момент равен нулю, поэтому в них запрещены чисто вращательные оптические переходы.

### **Симметричный волчок**

Для него два момента инерции равны друг другу, а третий отличается от них:  $I_a = I_b \neq I_c$ . Энергия вращательного движения таких молекул зависит от проекции момента вращения на ось симметрии молекулы (6.12), но не зависит от проекции момента на ось лабораторной системы координат. Поэтому для таких молекул остается вырождение:  $g = 2(2J + 1)$  раз. Для вытянутого волчка ( $A > B$ ) энергия вращательных уровней больше, а для сплюснутого волчка — меньше, чем у линейных молекул. Оптические переходы разрешены при  $\Delta J = \pm 1$  и  $\Delta K = 0$ , т. е. такие молекулы обладают чисто вращательным спектром поглощения (излучения) в средней ИК-области.

### **Несимметричный волчок**

У него все моменты инерции отличны друг от друга:  $I_a \neq I_b \neq I_c$ . К такому типу относится основная масса молекул. Для них снимается вырождение по квантовому числу  $K$ , но остается только двукратное вырождение, обусловленное зависимостью энергии от  $K^2$ . Расположение вращательных уровней энергии не описывается какой-либо общей формулой. Вращательные уровни энергии обозначаются как  $J_{K-1, K+1}$  или  $J_\tau$ , где  $\tau = K_{-1} - K_{+1}$ ,  $K_{-1}$  — проекция момента вращения для вытянутого, а  $K_{+1}$  — для сплюснутого волчка.

При оптических переходах между разными электронными состояниями реализуются три колебательно-вращательные ветви спектральных линий:  $R$ -ветвь ( $\nu > \nu_{00}$ ) при  $\Delta J = +1$ ,  $Q$ -ветвь ( $\nu \approx \nu_{00}$ ) при  $\Delta J = 0$  и  $P$ -ветвь ( $\nu < \nu_{00}$ ) при  $\Delta J = -1$ , где  $\nu_{00}$  —

частота чисто электронного перехода. Такой переход формально и физически запрещен, но его частоту (длину волны) спектральной линии излучения или поглощения можно вычислить, исходя из приведенных выше формул. Для молекул, не обладающих в основном состоянии постоянным дипольным моментом, реализуются только *R*- и *P*-ветви вращательной структуры; *Q*-ветвь реализуется только в молекулах с постоянным дипольным моментом. При этом для двухатомных молекул, кроме наличия дипольного момента, дополнительно необходимо, чтобы оба электронных состояния оптического перехода не являлись  $\Sigma$ -состояниями. Эта ветвь плохо разрешается и при слабой разрешающей способности спектральной аппаратуры сливается практически в одну сплошную спектральную полосу.

### Вопросы для самоконтроля

1. Чем определяется электронная энергия молекулы?
2. Чем определяется колебательная энергия молекулы?
3. Как описывается вращательная энергия для линейных молекул, для молекул сферического, симметричного и несимметричного типов волчков?

---

## 7. Твердое тело. Зонная теория

---

Для наглядного представления формирования энергетической структуры твердого тела используем пространственно-энергетическую модель атома в виде потенциальной ямы «глубиной»  $V(0) = U$ , равной по абсолютной величине энергии ионизации самой нижней электронной оболочки  $1s^2$ . На дне ямы располагается ядро с положительным зарядом  $Ze$ . Поскольку основным видом взаимодействия электронов с ядром является кулоновское взаимодействие, то в любом поперечном сечении  $\{Vr\}$ , проходящем через центр ядра  $r = 0$ , яма ограничивается гиперболами

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon r}, \quad (7.1)$$

представляющими собой кулоновскую энергию взаимодействия электрона с ядром (рис. 7.1). Здесь  $r = \sqrt{x^2 + y^2}$  — пространственная полярная координата,  $\epsilon_0$  и  $\epsilon$  — диэлектрическая постоянная и диэлектрическая проницаемость вещества.

Внутри этой ямы располагаются уровни энергии  $E$  внутренних электронных оболочек атома. Напомню, что каждой заполненной оболочке  $nl$  соответствует единственный уровень энергии  $nl^1S_0$  с нулевыми моментами количества движения. При  $E \rightarrow 0$  уровни оболочек сходятся — абсолютное значение их энергии изменяется обратно пропорционально  $n^2$ . Самыми верхними уровнями являются уровни валентных внешних



электронов, в том числе и их возбужденные уровни. Геометрический размер атома только с одной  $1s^2$  оболочкой равен радиусу Бора  $r \approx a_0$ . С ростом числа электронов увеличивается размер атома из-за увеличения радиуса стационарных орбит  $a$ . При приближении к пределу ионизации ( $V(0) = U$ ) для изолированного атома  $r \rightarrow \infty$ , поэтому для изолированного атома потенциальная яма представляет барьер бесконечной толщины, а размер атома с высоковозбужденными валентными электронами может достигать больших значений.

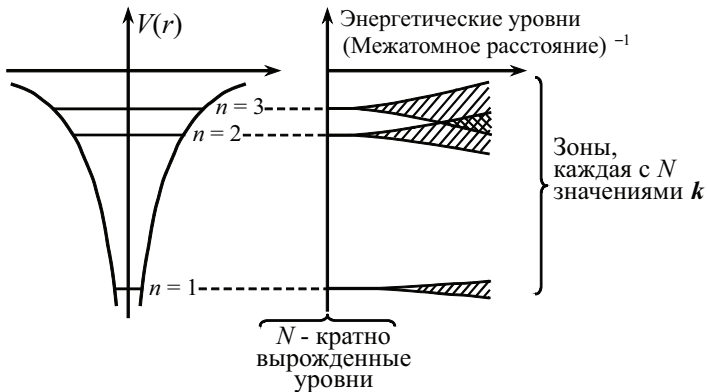


Рис. 7.1. Модель атома в виде потенциальной ямы (а) и схема уширения уровней с уменьшением межатомного расстояния (б)

Время жизни электронов в возбужденных состояниях приблизительно равно  $\Delta t \approx 1/A \approx 10^{-8}$  с ( $A$  — коэффициент Эйнштейна), таким образом, в соответствии с принципом неопределенности, ширина этих энергетических уровней не превышает значения  $\Delta E \approx \hbar/\Delta t \approx 10^{-7}$  эВ, т. е. в изолированном атоме энергетические уровни очень узкие.

Изолированные атомы встречаются только в космосе и в установках с глубоким вакуумом. Практически же в земных условиях мы имеем дело не с изолированными атомами, а с газом, жидкостью или твердым телом. В этих случаях потенциальный барьер для электронов атома имеет конечную ширину, и поэтому становится возможным спонтанный переход электрона через этот барьер путем туннелирования. Частота таких переходов определяется выражением

$$\nu = \frac{V}{a} D = \frac{V}{a} e^{-\frac{4mb\sqrt{|U-E|}}{h}}. \quad (7.2)$$

Здесь  $V \approx 10^8$  см/с — скорость движения электрона массой  $m$  по орбите радиусом  $a \approx 10^{-8}$  см,  $b$  — ширина барьера в единицах длины,  $U - E$  — высота барьера в единицах энергии,  $E$  — энергия электронного состояния,  $U$  — энергия ионизации атома. Для нашей модели  $U = 0$  (рис. 7.1).

Ширина барьера для электронов атомов, находящихся в газообразном состоянии при атмосферном давлении и комнатной температуре, приблизительно равна расстоянию между ними  $b \approx \sqrt[3]{N_L} \approx 3 \cdot 10^{-7}$  см,  $N_L$  — число Лошмидта. Высота барьера равна энергии ионизации валентного электрона, типичное значение которой приблизительно равно 10 эВ. Подставив эти значения в формулу (7.2), получаем, что время туннелирования валентного электрона в основном состоянии от атома составляет  $\Delta t = \nu^{-1} \approx 10^{20}$  лет. Если же этот электрон находится в возбужденном состоянии, например в состоянии, в котором высота барьера равна 1 эВ, время его туннелирования резко сокращается до  $10^{-3}$  с. Это означает, что уже в газовой фазе вероятность туннелирования валентных электронов не равна нулю. Электроны, находящиеся на высоковозбужденных состояниях, туннелируют с высокой вероятностью. Поэтому энергетические уровни атомов, расположенные вблизи границы ионизации, сливаются в одну сплошную зону в результате перекры-

тия волновых функций этих состояний. Эти слитые состояния называются автоионизационными, потому что из них происходят спонтанные переходы электронов в свободное состояние. А сам процесс перехода называется автоионизацией атома.

В твердых телах атомы располагаются на расстоянии порядка  $3 \cdot 10^{-8}$  см друг от друга. Эта величина и является шириной потенциального барьера. Подставив ее в формулу (7.2), находим, что время жизни в атоме валентного электрона в основном состоянии ( $U - E = 10$  эВ) за счет эффекта туннелирования сокращается до  $\Delta t \approx 10^{-15}$  с. При таком времени жизни, очевидно, не имеет смысла предполагать о принадлежности этих электронов конкретному атому. Валентные электроны обобществляются и образуют энергетическую зону шириной порядка  $\Delta E = h/\Delta t = 1$  эВ, т.е. узкие энергетические уровни изолированного атома превращаются в широкую энергетическую зону в твердом теле (рис. 7.1 (справа) и 7.2).

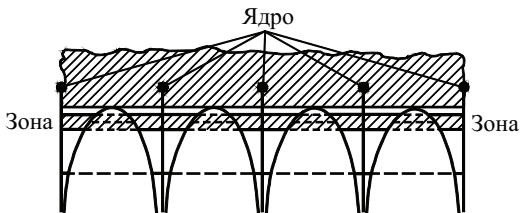


Рис. 7.2. Схема туннелирования электронов и формирования кристаллической энергетической зоны

Иная картина имеет место для внутренних электронов атомов. Из-за большой величины потенциального барьера вероятность их туннелирования оказывается очень низкой. Например, высота потенциального барьера  $1s^2$ -оболочки атома натрия равна  $U - E = 1000$  эВ. При той же ширине барьера  $b = 3 \cdot 10^{-8}$  см время жизни электронов в этой оболочке составляет  $\Delta t \approx 10^{20}$  лет. Поэтому уровни внутренних электронов остаются

такими же узкими (рис. 7.1), как у изолированного атома. Следовательно, внутренние электроны атомов, образующих твердое тело, остаются жестко связанными со своими атомами. Это означает, что излучательные переходы внутри системы уровней внутренних электронов (характеристическое рентгеновское излучение) не претерпевают изменений. Поэтому определение состава вещества по спектрам характеристического излучения остается достоверным и для изолированных атомов, и для атомов, связанных в твердом теле.

Таким образом, при объединении атомов в твердое тело энергетическое состояние внутренних электронов практически не изменяется, в то время как валентные электроны обобществляются. Каждый узкий уровень валентных электронов свободного атома при объединении в твердое тело преобразуется в широкую зону разрешенных энергий — вместо узких уровней образуется зонная структура. Причем, чем ближе уровень свободного атома к границе ионизации, т. е. чем ниже потенциальный барьер, тем шире энергетическая зона. Каждая энергетическая зона в кристалле состоит из  $2N$  уровней ( $N$  — число обобществленных электронов в кристалле, а коэффициент 2 учитывает два возможных состояния  $\pm 1/2$  спина электрона). Отсюда видно, что энергетическое расстояние между этими уровнями в энергетической зоне кристалла обычных размеров очень мало. Например, в кристалле объемом  $1 \text{ см}^3$  содержится порядка  $10^{23}$  атомов. Если от каждого атома обобществляется всего по 1 электрону, то при ширине зоны порядка  $1 \text{ эВ}$  расстояние между уровнями составляет величину порядка  $10^{-23} \text{ эВ}$ , значительно меньшую энергии теплового движения при комнатной температуре  $kT \approx 0,025 \text{ эВ}$ , т. е. энергетические зоны в кристаллах можно считать непрерывными.

В кристаллах часть зон разрешенных энергий может перекрываться и образовывать общую энергетическую зону с неравномерной плотностью распределения энергетических состояний электронов относительно их энергий. Границы разрешенных

энергий в зонах зависят от квазиимпульса обобществленного электрона, модуль которого определяется волновым числом  $k = \pi/x$ ,  $x$  — пространственная координата, направленная вдоль кристаллической оси (рис. 7.3).

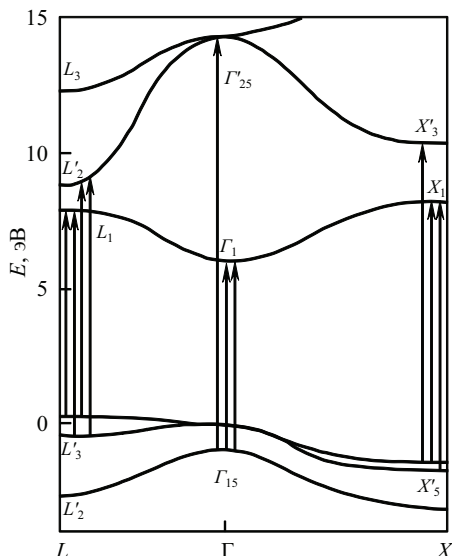


Рис. 7.3. Разные виды границ зон (валентной и проводимости) кристалла  $KI$  в зависимости от волнового числа вдоль разных направлений зоны Бриллюэна

Получается, что ширина зоны зависит от пространственной координаты в кристалле. Зоны разрешенных энергий, в том числе и перекрытых общих зон, разделены друг от друга зонами запрещенной для электронов энергии — запрещенной зоной. Для перехода из одной разрешенной зоны в другую верхнюю зону электрон должен получить от внешнего источника энергию, достаточную для преодоления этой запрещенной зоны. Каждая зона разрешенных энергий содержит большое, но ограниченное число уровней в соответствии с принципом Паули.

Поскольку и само число обобществленных электронов ограничено, то заполненными оказываются только нижние энергетические зоны. По характеру заполнения этих зон кристаллические твердые тела разделяют на три основных типа: металлы (проводники), диэлектрики и полупроводники.

### Металлы

В металлах самая нижняя энергетическая зона для обобществленных валентных электронов является частично заполненной. В незаполненных зонах распределение электронов по энергии в силу запрета Паули подчиняется статистике Ферми — Дирака:

$$f(E) = 2 \left( \frac{m}{h} \right)^3 \frac{1}{e^{\frac{E-E_F}{kT}} + 1}. \quad (7.3)$$

Здесь  $E_F$  — энергия Ферми, отделяющая в кристаллической зоне заполненные энергетические уровни от незаполненных при  $T = 0$  К. Распределение Ферми — Дирака весьма сильно отличается от распределения Максвелла — Больцмана. Последнее приблизительно выполняется только для электронов с энергией, близкой к энергии Ферми, в интервале  $E = E_F \pm kT$  при  $T > 0$  К.

Такие вещества (металлы) образуются, как правило, из атомов одного типа, во внешней оболочке которых содержится меньше или половина допустимого принципом Паули числа электронов. Идеальным примером такого вещества являются кристаллы, образованные атомами щелочных металлов. В их внешней оболочке  $ns^1$  содержится по 1 электрону — ровно половина от числа, разрешенного по принципу Паули. Поэтому энергетическая зона такого кристалла оказывается заполненной наполовину. К металлам относятся также вещества, образованные из атомов одного сорта с заполненной внешней оболочкой, но в которых происходит перекрытие двух ближайших энергетических зон. Типичным примером такого вещества яв-

ляются кристаллы, образованные атомами щелочноземельных элементов. Эти атомы имеют полностью заполненную внешнюю  $ns^2$ -оболочку. Однако при объединении в кристалл происходит перекрытие полностью заполненной  $ns$ -зоны и полностью пустой  $np$ -зоны. В результате образуется одна общая, но уже частично заполненная зона. Частично заполненная зона имеет большое число свободных (не занятых электронами) состояний, энергия которых мало отличается от энергии самого верхнего заполненного уровня этой же зоны. В таких веществах уже слабое электрическое поле способно вызвать направленное движение обобществленных электронов, т. е. вызвать электрический ток. Поэтому частично заполненные энергетические зоны называются зонами проводимости. Зонами проводимости также называются пустые зоны, поскольку при их минимальном заселении путем внешнего воздействия вещество становится способным проводить электрический ток.

### Диэлектрики

К диэлектрикам относятся твердые тела, состоящие из атомов с полностью заполненной внешней оболочкой (атомы инертных газов), и химические соединения с ионной и ковалентной связями, при образовании которых оба атома (иона), как и в случае молекул, оказываются с полностью заполненными внешними оболочками. Примером такого вещества с чисто ионной связью являются щелочно-галогидные кристаллы, например поваренная соль  $\text{NaCl}$ . На своей внешней  $3s$ -оболочке атом натрия имеет один электрон, а атом хлора на своей внешней  $3p^5$ -оболочке — пять электронов. Один  $s$ -электрон натрия переходит на  $p$ -оболочку хлора. При этом в кристалле  $\text{NaCl}$  формируются две энергетические зоны:  $3p$ -зона (зона иона хлора) и  $3s$ -зона (зона иона натрия). Зона иона хлора является полностью заполненной, а зона иона натрия — полностью пустой. Они отделены друг от друга запрещенной зоной. Ширина запрещенной зоны в самом узком участке в пространстве волно-

вых векторов называется энергетической щелью или просто шириной запрещенной зоны, которая обозначается  $E_g$ . В диэлектриках с ионной связью она достигает значения 10 эВ. Нижняя полностью заполненная зона называется валентной зоной, а верхняя полностью пустая — зоной проводимости.

При ковалентной связи энергетические зоны обобществленных электронов взаимодействующих атомов перекрываются таким образом, что образуется полностью заполненная общая кристаллическая зона, которая называется валентной. Она является самой нижней зоной валентных электронов. Выше ее располагается пустая энергетическая зона, образованная из возбужденных оболочек валентных электронов взаимодействующих атомов. Самая нижняя из них называется зоной проводимости. Она может состоять из отдельных или перекрестых зон возбужденных электронов атомов. Зона проводимости и валентная зона также отделяются друг от друга запрещенной зоной, максимальная энергетическая щель которой достигает значения щели в диэлектриках с ионной связью. Примером такого вещества являются кристаллы оксидов. Однако в большинстве из них наряду с валентной связью присутствует и ионная связь.

Для таких тел внешнее электрическое поле не может вызвать появление электрического тока, несмотря на наличие обобществленных электронов, способных двигаться по всему кристаллу. Для создания направленного движения электронов они должны получать от электрического поля энергию поступательного движения. Однако в полностью заполненной валентной зоне для электронов нет такой возможности. Такая возможность появляется только тогда, когда часть электронов из валентной зоны переходит в зону проводимости. Однако для этого электронам надо преодолеть запрещенную зону. При типичной напряженности электрического поля 100 В/см, вызывающего электрический ток в металлах, на длине свободного пробега электрон может получить от электрического поля



энергию порядка  $10^{-4} \dots 10^{-6}$  эВ  $\ll E_g$ . Этого не достаточно для преодоления запрещенной зоны. Поэтому такие вещества называются диэлектриками или изоляторами — не пропускающими электрический ток. При повышении напряженности электрического поля может произойти пробой, т. е. разрушение вещества.

*Полупроводники.* К ним относятся вещества второго типа (диэлектрики), но с шириной запрещенной зоны между валентной зоной и зоной проводимости  $0 < E_g < 3-3,5$  эВ. Естественно, при низкой температуре эти вещества являются диэлектриками. Но при повышении температуры часть электронов из полностью заполненной валентной зоны может перейти в зону проводимости. При этом вещество становится способным проводить электрический ток. В них, в отличие от металлов, электропроводность не уменьшается, а увеличивается с ростом температуры.

Несмотря на то, что границы энергетических зон в кристалле зависят от волнового вектора (рис. 7.3), т. е. от пространственной координаты, наиболее вероятными оптическими переходами между зонами являются переходы в той области волновых векторов, в которой имеется минимум ширины запрещенной зоны. Значения энергии границ зон в этой области (точке)  $k$ -пространства определяют оптические свойства кристаллов: поглощение, испускание и отражение света. Поэтому для описания оптических свойств кристаллов часто энергетические зоны представляют и изображают в виде полос, ограниченных отрезками прямых линий в шкале энергий (рис. 7.4), подобно диаграммам Гротриана (рис. 1.2), широко используемых для наглядного представления энергетической структуры атомов и ионов. За величину энергии границ зон принимается, как правило, минимальное (для зоны проводимости) и максимальное (для валентной зоны) значение границ в  $k$ -пространстве (рис. 7.3). При этом под шириной запрещенной зоны  $E_g$  понимается разность энергий между этими значениями. Верхняя

граница валентной зоны  $E_v$  называется потолком валентной зоны, а нижняя граница зоны проводимости  $E_c$  — дном зоны проводимости. В идеальных, т. е. бездефектных кристаллах, запрещенная зона совершенно пустая. Однако все реальные кристаллы содержат собственные и примесные дефекты, локально нарушающие кристаллическую структуру. К собственным дефектам относятся те, что образованы собственными атомами: вакансии, межузельные атомы, молекулы, дислокации и т. п. Примесные дефекты образуются примесными атомами, которые могут замещать основные атомы кристалла. Волновые функции электронов, принадлежащих всем дефектам, имеют отличные от нуля значения только вблизи самих дефектов и не распространяются на весь кристалл. В результате обычно в запрещенной зоне кристалла возле дефектов образуется система локальных уровней энергии электронов. На рис. 7.4 в качестве примера приведены локальные энергетические уровни примесных дефектов. Локальные уровни, расположенные у потолка зоны проводимости, называются донорными, а у дна валентной зоны — акцепторными.

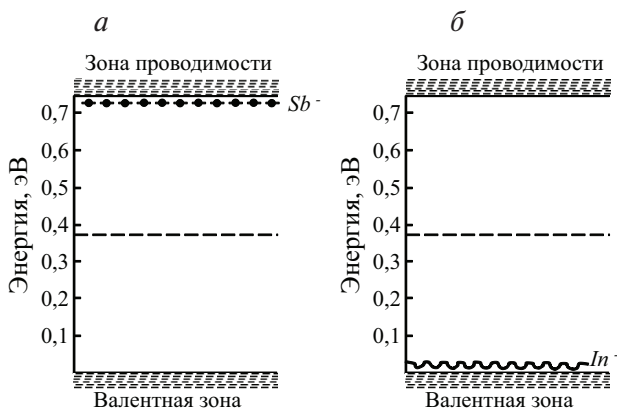


Рис. 7.4. Донорные энергетические уровни сурьмы (а) и акцепторные уровни индия в германии (б).

Штриховая линия — середина запрещенной зоны

## Вопросы для самоконтроля

1. Опишите принцип образования энергетических зон в твердом теле.
2. На какие типы разделяют твердые тела по характеру заполнения энергетических зон?
3. Что такое ширина запрещенной зоны?

---

## 8. Плазмоны. Фононы.

### Спектр поглощения и излучения в беспримесных кристаллах.

### Экситон

---

**П**лазмоны. Зонная теория достаточна для описания многих оптических явлений. В частности, в частично заполненной зоне проводимости металлов мы имеем дело с почти свободными электронами, концентрация которых равна  $n$ . Падающая на металл световая волна с циклической частотой  $\omega$  вызывает их вынужденные колебания, т. е. колебания с той же частотой, но в противофазе к падающей волне. При этом формируется сильная отраженная волна, а коэффициент отражения может достигать величины более 95 %. Остальная энергия световой волны поглощается веществом путем рассеяния электронов на дефектах кристаллической решетки и на фононах — колебаниях решетки. Движение почти свободных электронов зоны проводимости характеризуется плазменной частотой, которая определяется как

$$\omega_p^2 = 4\pi \frac{\sigma}{\tau} = 4\pi \frac{ne^2}{\varepsilon_0 m}, \quad (8.1)$$

где  $\sigma$  — электропроводность металла,  $\tau \approx 10^{-14} \dots 10^{-15}$  с — характерное время релаксации энергии электронов,  $\varepsilon_0$  — диэлектрическая постоянная. Коллективное колебание почти свобод-

ных электронов с такой частотой называется плазмоном. Он обладает свойствами частицы, но не является таковой. Поэтому его называют квазичастицей. Если частота падающего света выше плазменной частоты, то свет будет распространяться сквозь металл. Это, казалось бы, парадоксальное явление обнаружено у щелочных металлов, которые являются прозрачными в ультрафиолетовом диапазоне. Верхняя граница длин волн прозрачности этих металлов приведена в табл. 8.1. Имеющиеся данные указывают, что эти металлы являются прозрачными для света при энергии фотонов  $\hbar\omega \geq 0,64E_F$ . При такой энергии падающих фотонов в щелочных металлах начинаются межзонные переходы электронов из частично заполненной зоны проводимости в более высокие пустые зоны, образованные возбужденными валентными электронами атомов.

Таблица 8.1

**Граница длин волн прозрачности щелочных металлов**

Металл	Элемент	Длины волн, меньше которых металл прозрачен, нм	Энергия Ферми $E_F$ , эВ
Литий	Li	200	4,74
Натрий	Na	210	3,23
Калий	K	310	2,12
Рубидий	Rb	360	1,85
Цезий	Cs	440	1,59

В благородных металлах зона проводимости образуется из перекрытых наполовину заполненной  $ns$ -зоны и полностью заполненных  $nd^{10}$ -зон. Электроны из заполненных  $d$ -зон могут переходить на незанятые уровни  $s$ -зоны. При этом минимальная энергия перехода в меди и золоте приблизительно равна 2 эВ, а в серебре — 4 эВ. Энергии 2 эВ соответствует длина волны желто-оранжевого света ( $\lambda \approx 620$  нм), поэтому поглощение на этих межзонных переходах придает меди оранжевую окраску, золоту — желтую. Длина волны поглощения на межзональном переходе серебра  $\lambda \approx 310$  нм соответствует ультрафиолету,

поэтому серебро имеет белую (серебристую) окраску. Наличие межзонных переходов из зоны проводимости в вышерасположенные пустые зоны или из полностью заполненных зон в зону проводимости придает каждому металлу специфическую окраску. Эти переходы приводят также к резкому уменьшению коэффициента отражения света на длинах волн, соответствующих энергии оптического перехода.

### Фононы

Для всех кристаллов, так же как и для молекул, присуще собственное колебательное движение ядер атомов с определенными, присущими для данного кристалла, частотами. Эти собственные колебания называются фононами.

Спектр частот фононов  $\omega$  идеального кристалла с двухатомной элементарной ячейкой вдоль выделенного кристаллического направления, задаваемого волновым вектором  $\vec{k}$ , представлен на рис. 8.1 в виде зависимости частоты от модуля волнового вектора.

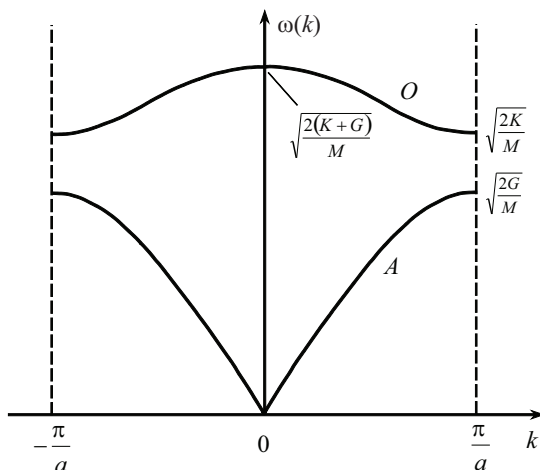


Рис. 8.1. Спектр фононов (закон дисперсии) для двухатомной линейной цепочки:

$A$  — нижняя ветвь, акустическая,  $O$  — верхняя, оптическая

Нижняя ветвь разрешенных нормальных колебаний называется акустической, а соответствующие ей фононы называются акустическими. Это название обусловлено тем, что при малых  $k$  закон дисперсии этой ветви характерен для звуковых волн и имеет форму  $\omega = ck$ , где  $c = \text{const}$  для данного кристалла. Диапазон частот акустических фононов ограничен снизу  $\omega = 0$  при

$k = 0$ , а сверху при  $k = \pi/a$  — частотой  $\omega = \sqrt{\frac{2G}{M}}$ , где  $G$  — кон-

станта упругости между атомами одинакового заряда массой  $M$ , расположенных в разных, но ближайших элементарных ячейках,  $a$  — постоянная решетки. В монокристаллах, например в металлах, имеется только акустическая ветвь фононов.

Верхняя ветвь называется оптической, а соответствующие ей фононы называются оптическими. Свое название она получила из-за того, что эти фононы в ионных кристаллах могут взаимодействовать с электромагнитным излучением. Диапазон их

частот простирается от  $\omega = \sqrt{\frac{2(K+G)}{M}}$  при  $k = 0$  до  $\omega = \sqrt{\frac{2K}{M}}$  при

$k = \pi/a$ . Здесь  $K$  — константа упругости для атомов, находящихся в одной элементарной ячейке. Если взаимодействие атомов внутри элементарной ячейки намного больше взаимодействия между ячейками  $K \gg G$ , то оптическая ветвь вырождается в прямую линию — оптические фононы имеют одну частоту.

В общем случае для кристаллов низкой симметрии с двухатомным базисом дисперсионные кривые фононов вдоль произвольного направления имеют вид, показанный на рис. 8.2.

Спектр фононов усложняется с увеличением числа атомов в элементарной ячейке, особенно если они имеют разные массы и заряды. Тем не менее видно, что спектр фононов состоит из чередующихся зон разрешенных и запрещенных колебаний. Например, акустическая и оптическая ветви разделены запрещенной для колебаний зоной.

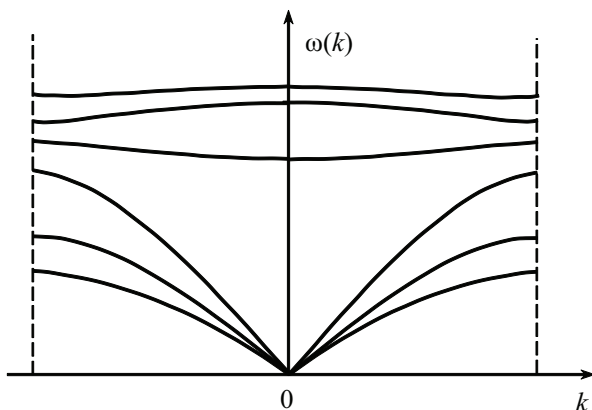


Рис. 8.2. Дисперсионные кривые вдоль произвольного направления в  $k$ -пространстве для решетки с двухатомным базисом

В кристаллах с дефектами, кроме фононов, существуют еще два типа колебаний — это локальные колебания вблизи дефекта, частоты которых попадают в запрещенную для собственных колебаний зону, и псевдолокальные колебания вблизи дефекта, но с частотами, попадающими в разрешенную зону собственных колебаний.

### Спектр поглощения

В идеальных диэлектриках и полупроводниках самая нижняя полностью заполненная валентная зона отделена от верхней пустой зоны проводимости запрещенной зоной шириной  $E_g$ . В них интенсивно поглощается свет с энергией фотонов  $\hbar\omega \geq E_g$ , а спектр поглощения определяется плотностью электронных состояний в валентной зоне и зоне проводимости, а также вероятностями переходов между разными энергетическими уровнями зон. Наибольшей вероятностью обладает прямой переход — это переход между максимумом валентной зоны и минимумом зоны проводимости, если они соответствуют одному и тому же волновому вектору  $k$  (рис. 8.3, а). Для непрямых переходов (рис. 8.3, б) вероятность переходов значительно



меньше. Для их осуществления должно выполняться условие сохранения квазиимпульсов, что обеспечивается обязательным участием в процессе такого перехода второй частицы — фонона. Поскольку фонон отдает не только квазиимпульс  $\hbar\bar{k}$ , но и энергию  $\hbar\omega(\bar{k})$ , то минимальная энергия поглощаемого фотона на частоте, соответствующей порогу оптического поглощения, будет меньше  $E_g$  на величину порядка энергии фонона — это несколько сотых долей электронвольта.

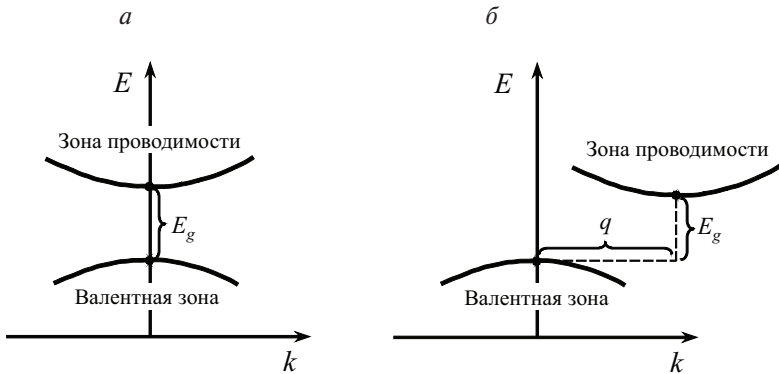


Рис. 8.3. Разные виды границ кристаллических зон (валентной и проводимости) в зависимости от волнового числа

Для диэлектриков ширина запрещенной зоны большая ( $10 \geq E_g \geq 3\text{--}3,5$  эВ), поэтому они хорошо пропускают свет видимого и ультрафиолетового диапазона (10 эВ соответствует длине волны 124 нм, а 3 эВ — 413). В идеальных полупроводниках  $E_g \leq 3\text{--}3,5$  эВ, поэтому на межзонных переходах они поглощают свет видимого и даже ИК-диапазонов в зависимости от конкретной ширины запрещенной зоны. При наличии в этих веществах дополнительных энергетических зон, расположенных выше зоны проводимости и не перекрывающихся с ней,

в спектре поглощения будут наблюдаться дополнительные коротковолновые полосы. Следует отметить, что при переходе электрона из валентной зоны в зону проводимости диэлектрики и полупроводники становятся способными пропускать электрический ток, т. к. их зоны проводимости становятся уже частично заполненными.

В реальных диэлектриках и полупроводниках, кроме этих фундаментальных широких полос поглощения и излучения, обусловленных межзонными переходами, наблюдаются дополнительные узкие полосы с энергией кванта меньше ширины запрещенной зоны (рис. 8.4).

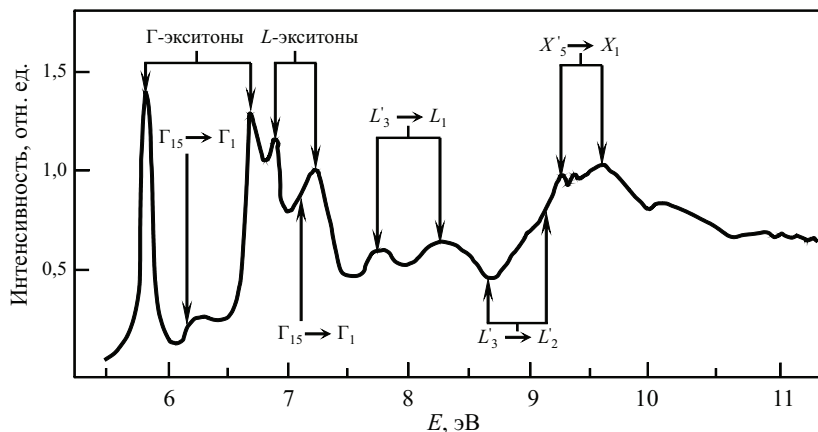


Рис. 8.4. Спектр поглощения в экситонные состояния KI (узкие полосы), образованные вблизи максимумов и минимумов валентной зоны и зоны проводимости (см. рис. 7.3)

Причем при поглощении этих полос кристалл остается неспособным проводить электрический ток. Появление этих полос как в поглощении, так и в излучении не объясняется зонной теорией, для этого необходимо применить экситонную теорию. Рассмотрим ее подробнее.

## Экситоны

В результате поглощения кванта света электрон из валентной зоны переходит в зону проводимости. В ней появляется свободный электрон, а в валентной зоне — свободная дырка с элементарным положительным зарядом и эффективной массой порядка эффективной массы электрона, т.е. образуется электронно-дырочная пара. Каждая из этих частиц может двигаться по кристаллу независимо друг от друга. Однако в поле любого положительного заряда, в том числе и в поле дырки, для свободного электрона возникает ряд дискретных, но уже связанных состояний. Такая система называется экситон — возбуждение. Экситон, уже как связанная пара (электрон и дырка), может двигаться по кристаллу — это свободный экситон, или оставаться неподвижным — это локализованный экситон. Появление в диэлектрике или полупроводнике экситона не приводит к увеличению электропроводности, т.к. экситон является электрически нейтральным образованием — квазичастицей.

При движении экситона его импульс определяется волновым вектором, модуль которого может принимать значения в интервале  $\left[-\frac{\pi}{a}, +\frac{\pi}{a}\right]$ , где  $a$  — постоянная кристаллической ре-

шетки, т.е. каждому состоянию экситона соответствует полоса энергетических уровней, определяемых вектором  $\mathbf{k}$ , нижний из которых располагается в запрещенной зоне вблизи дна зоны проводимости на характерном удалении от него на десятки доли электронвольта. Оптические переходы возможны только в определенное состояние каждой из этих полос, которое определяется равенством волновых векторов экситона  $\mathbf{k}$  и фонона  $\mathbf{q}$ . При этом спектры поглощения и излучения имеют линейчатую структуру, заканчивающуюся границей серии, которая в общем случае не совпадает с максимальной длиной волны межзонного перехода. С теоретической точки зрения различают эксито-

ны большого радиуса, которые называются экситонами Ванье — Мотта, и экситоны малого радиуса — экситон Френкеля.

Размеры экситона Ванье — Мотта, т. е. расстояние между электроном и дыркой, велики по сравнению с постоянной кристаллической решетки. В этом случае взаимодействие электрона и дырки можно рассматривать как кулоновское взаимодействие двух точечных зарядов, ослабленное в  $\chi$  раз,  $\chi$  — диэлектрическая проницаемость кристалла. Решение уравнения Шредингера для такой системы дает выражение для собственных значений энергии экситона, очень похожее по виду на выражение для атома водорода

$$E_n = -\frac{me^4}{2\hbar^2 n^2} \left[ \frac{\mu}{m} \frac{1}{\chi^2} \right], \quad (8.2)$$

отличающееся от него членом в квадратных скобках;  $n$  — главное квантовое число,  $\mu = \frac{m_e m_h}{m_e + m_h}$  — приведенная масса экситона,

$m_e$  и  $m_h$  — эффективные массы электрона и дырки в кристалле,  $m$  — масса свободного электрона. Радиус экситона Ванье — Мотта определяется так же, как и для атома водорода:

$$a = \frac{\hbar^2}{me^2} \left[ \chi \frac{m}{\mu} \right]. \quad (8.3)$$

Откуда видно, что экситоны большого радиуса могут образовываться в кристаллах с большой диэлектрической проницаемостью.

Экситон Френкеля представляют как возбуждение собственного изолированного иона, которое называется приближением сильной связи. В этом приближении экситонное возбуждение в простом кубическом кристалле определяется сравнительно узкой энергетической зоной

$$E = -V_0 [\cos(ak_x) + \cos(ak_y) + \cos(ak_z)], \quad (8.4)$$

где  $V_0$  — потенциал взаимодействия экситонного электрона с ближайшими соседями — ионами.

Обе эти модели экситонов представляют собой предельные случаи и зачастую непригодны для описания нижних уровней экситонов. В первую очередь это относится к щелочногалогидным кристаллам, в которых впервые были обнаружены экситоны. Действительно, из-за низкой диэлектрической проницаемости этих кристаллов к ним невозможно последовательно применить модель Ванье — Мотта. С другой стороны, в этих кристаллах при образовании связи атомы щелочных металлов передают свои валентные электроны атомам галогенов, поэтому наиболее легко возбуждаются электроны из галогидных подрешеток. Однако у отрицательного изолированного иона галогенида нет тесно связанных возбужденных состояний — размеры этого иона в возбужденном состоянии превышают межионные расстояния, поэтому к ним невозможно применить модель Френкеля. Для описания экситона в щелочно-галогидных кристаллах Гиппелем была предложена простая модель (модель Гиппеля). Он полагал, что экситон является результатом перехода электрона от иона галогенида назад — ближайшему иону щелочного металла. С учетом того, что энергия взаимодействия отдельного иона со всеми остальными ионами кристалла определяется формулой Маделунга

$$W = -\alpha \frac{e^2}{a}, \quad (8.5)$$

где  $\alpha$  — постоянная Маделунга,  $a$  — постоянная кристаллической решетки, Гиппель нашел выражение для нижнего уровня экситона в виде

$$E = \frac{(2\alpha - 1)e^2}{a} + E_p - E_j - W_{pol}. \quad (8.6)$$

Здесь  $E_p$  — энергия сродства электрона с атомом галогена,  $E_j$  — энергия ионизации атома щелочного металла,  $W_{pol}$  — энергия взаимодействия образовавшегося экситона-диполя с индущи-

рованными при таком образовании диполями окружающих ионов. Несмотря на свою простоту, эта модель дает правильный порядок величины нижнего уровня экситона и правильное качественное описание экситонов в других кристаллах. Эта модель является основой более совершенных, с точки зрения точности расчета, моделей «переноса заряда» и «возбуждения». Первая из них является усовершенствованной моделью Гиппеля, а вторая, рассматривающая экситон как возбужденное состояние отрицательного иона галогена, по существу формально трактуется как частичный перенос заряда от иона галогена иону щелочного металла.

Экситоны играют важную роль в процессах передачи энергии. Сами они возникают в результате поглощения внешней энергии, в частности света, и могут распадаться по разным каналам с образованием простых конечных продуктов: фотонов, фононов, электронов и дырок. Для свободных экситонов модуль волнового вектора  $k$  является хорошим квантовым числом. Это означает, что в процессах, протекающих с участием экситонов, их следует рассматривать как движущиеся квазичастицы.

Поскольку экситон имеет, как правило, несколько разрешенных энергетических состояний, то очень вероятны переходы экситона из одного состояния в другое в результате неупругого столкновения с фононами. Этот процесс называется неупругим рассеянием, а сам экситон при этом сохраняется. При рассеянии экситонов на фононах, кристаллических дефектах, друг на друге и при ионизации во внешнем электрическом поле экситоны могут диссоциировать, т. е. распадаться на электронно-дырочную пару. В этом процессе регистрируется повышение электропроводности вещества. С вероятностью, почти равной вероятности образования экситона, он может спонтанно распасться: испустить фотон и фонон. Может произойти автолокализация, т. е. самозахват экситона каким-либо узлом кристаллической решетки. При этом вблизи этого узла изменяется равновесное положение ионов. Далее возможны три вторичных

механизма распада автолокализованного экситона: люминесценция с большим Стоксовым сдвигом, безызлучательный переход, сопровождающийся генерацией фононов, и миграция экситонов — перенос излучения между узлами. Наконец, экситон сравнительно легко может захватываться дефектом кристаллической решетки — это возбуждение дефектов.

### Характер оптических спектров реальных кристаллов с дефектами

Идеальные диэлектрические кристаллы из-за большой ширины запрещенной зоны должны быть прозрачными для видимого света и не иметь окраски. На практике мы редко имеем дело с такими кристаллами. В любом реальном кристалле присутствуют структурные дефекты (рис. 8.5).

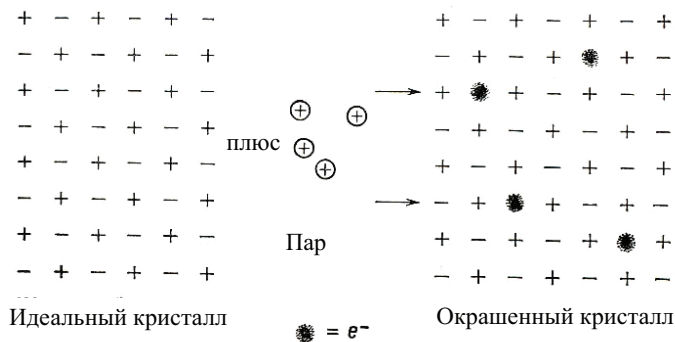


Рис. 8.5. Возникновение собственных дефектов в ионных кристаллах

Дефекты образуют центры люминесценции и центры окраски. Именно они окрашивают кристаллы в разные цвета. Наиболее оптически активными являются точечные дефекты, имеющие размер, сравнимый с постоянной кристаллической решеткой. К таким структурам относятся примесные ионы и их объединения, а также собственные дефекты — это электронные и дырочные центры. Рассмотрим собственные дефекты.

Электронные центры образуются при захвате свободных электронов внутренними дефектами. Среди них наиболее распространенными, особенно в щелочногалогидных кристаллах, являются  $F$ -центры. Они представляют собой электроны, захваченные анионными вакансиями. В щелочно-галогидных кристаллах — это вакансии атомов галогенов, в оксидах — атомов кислорода. Если  $F$ -центр захватил один электрон, то его структура очень хорошо описывается водородоподобной моделью. Его основная полоса поглощения обусловлена оптическим переходом из основного  $1s$ - в возбужденное  $2p$ -состояние. Причем оба этих состояния располагаются в запрещенной зоне кристалла. Эти центры выступают в роли центров окраски, окрашивая ранее бесцветные кристаллы в яркие цвета, а также в роли центров люминесценции с широкой полосой излучения в ближней ИК-области — с большим Стоксовым сдвигом (порядка единиц электронвольт) относительно полосы поглощения. В щелочно-галогидных кристаллах  $F$ -центр, захвативший два электрона, называется  $F^-$ -центром. Он стабилен только при низкой температуре. Край его возбужденного состояния попадает в зону проводимости, поэтому в спектре его поглощения, кроме узкой полосы, по спектральному положению близкой полосе поглощения  $F$ -центра, наблюдается дополнительная широкая коротковолновая полоса. При высокой концентрации  $F$ -центров они могут сближаться и образовывать агрегатные  $F_n$ -центры ( $n$  — число агрегированных  $F$ -центров), которые имеют и собственные обозначения. Например,  $F_2$ -центр часто обозначают как  $M$ -центр, а  $F_3$ -как  $R$ -центр (рис. 8.6).

Агрегатные центры могут дополнительно захватывать электроны, образуя отрицательно заряженные  $F_n^{x-}$ -центры. Они могут быть в ионизованном состоянии, образуя положительно заряженные  $F_n^{x+}$ -центры ( $x$  — число захваченных или ионизованных электронов). Заряженные центры менее стабильны, чем нейтральные. Большинство агрегатных  $F_n$ -центров поглощают и люминесцируют на широких полосах в красной и ближ-



ней ИК-областях (рис. 8.7). Кристаллы с  $F$ -центрами используются в качестве лазерных сред для перестройки длины волны излучения.

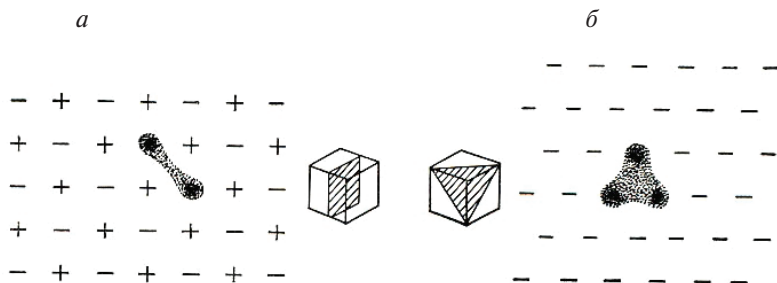


Рис. 8.6. Агрегатные  $F_2$  ( $M$ -центр) (а) и  $F_3$  ( $R$ -центр) центры (б)

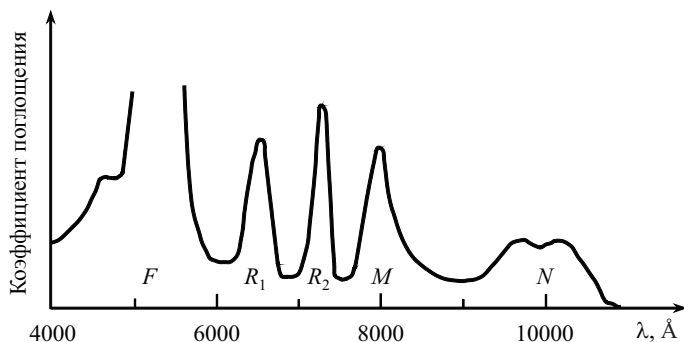


Рис. 8.7. Пики поглощения кристалла KCl, обусловленные различными комбинациями  $F$ -центров

Дырочные центры образуются при захвате собственным дефектом свободной дырки из валентной зоны. Их обычно обозначают как  $V_i$ , где нижний индекс — конкретный тип центра. В щелочно-галогидных кристаллах наиболее распространенным является  $V_k$ -центр, представляющий собой молекулу галогена ( $F_2^-, Cl_2^-, Br_2^-$  и т.д.), захватившую дырку, но при этом каждый

атом этой молекулы остается в своем кристаллическом узле. Если же такая молекула занимает один анионный узел, то такой центр называется  $V_H$ -центром или просто  $H$ -центром. Аналогом электронного  $F$ -центра является  $V_F$ -центр, представляющий собой  $V_k$ -центр, расположенный рядом с катионной вакансией (рис. 8.8). Этот центр является наиболее стабильным. Спектры поглощения и излучения всех этих дырочных центров во многом подобны.

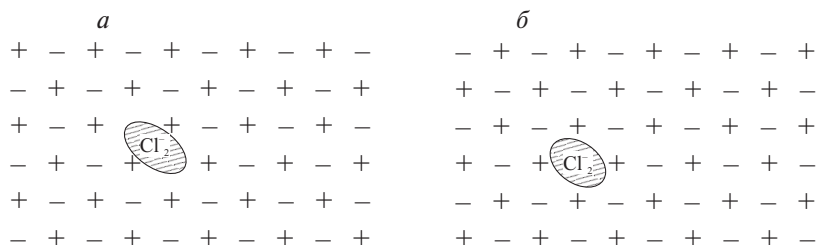


Рис. 8.8. Конфигурация  $V_k$ -центра (а) и  $V_H$ -центра (б)

Рассмотренные электронные и дырочные центры в общем случае являются нестабильными образованиями. Они самопроизвольно исчезают особенно при повышении температуры кристалла. Их нестабильность приводит к тому, что в природных минералах они практически не встречаются. Однако существуют и стабильные собственные центры поглощения и люминесценции. Это радикальные центры, которые представляют собой тетраэдрические комплексы типа  $SiO_4^{3-}$ ,  $AlO_4^{4-}$ ,  $TiO_4^{4-}$  и т. п. Это центры дырочного типа, образующие при ионизации стабильных комплексов  $SiO_4^{4-}$ ,  $AlO_4^{5-}$ ,  $TiO_4^{5-}$  и т. п. Такие центры широко распространены в природных и синтетических силикатных кристаллах. Люминесценция этих центров наблюдается в области 400–500 нм. Вторым типом стабильных центров являются деформированные тетраэдрические комплексы переходных металлов —  $MO_4$ , где  $M = W, Mo, Cr, V$ . Их деформация обеспе-

чивается расположенными рядом анионными или катионными вакансиями. Эти комплексы люминесцируют в видимой области спектра, а сама люминесценция характеризуется большим Стоксовым сдвигом — несколько электронвольт.

### Вопросы для самоконтроля

1. Что такое плазмоны? Чем определяется плазменная частота?
2. Что представляет собой спектр частот фононов? Что такое акустические и оптические фононы?
3. Чем отличаются спектры поглощения в идеальных и реальных диэлектриках и полупроводниках?
4. Что такое экситоны? Какие бывают экситоны в зависимости от размера?
5. Что такое электронные центры? Приведите примеры.
6. Что такое дырочные центры? Приведите примеры.

---

## 9. Примесные ионы в кристаллах.

### Основы теории кристаллического поля

---

**П**ри наличии в диэлектрических или полупроводниковых кристаллах собственных или примесных точечных дефектов в запрещенной зоне кристалла образуется система уровней, пространственно-локализованных около этих дефектов. В общем случае в полупроводниковых кристаллах точечные собственные и примесные дефекты образуют системы донорных и акцепторных локальных уровней. К донорным относят локальные уровни, расположенные выше середины запрещенной зоны вблизи зоны проводимости, а к акцепторным — ниже середины запрещенной зоны вблизи валентной зоны (рис. 9.1, 1).

В отношении полупроводниковых особенностей доноры — это примеси с избыточным положительным зарядом или избыточные катионы, т. е. вакансии анионов. Они отдают избыточный электрон в зону проводимости и создают электронную проводимость. Например, в кристалле  $\text{ZnS}$  при замещении двухвалентного иона цинка  $\text{Zn}^{2+}$  трехвалентным примесным ионом галлия  $\text{Ga}^{3+}$  (рис. 9.1, 2) два электрона галлия идут на образование химической связи, а третий попадает в зону проводимости. Избыточный положительный заряд возникает и при замещении двухвалентного отрицательного иона серы  $\text{S}^{2-}$  одновалентным

ионом галогена, например  $\text{Cl}^-$ . Поэтому примесные ионы галогенов в кристалле  $\text{ZnS}$  образуют донорные уровни (рис. 9.1, 3). Донорные уровни образуют и вакансии серы (рис. 9.1, 4). Акцепторы — это примеси с недостатком положительного заряда, захватывающие недостающий электрон из валентной зоны и вызывающие дырочную проводимость. Такая ситуация возникает, например, при замещении  $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Zn}^{2+}$  (рис. 9.1, 2), при замещении  $\text{As}^{3-} \rightarrow \text{S}^{2-}$  (рис. 9.1, 3), при наличии вакансии цинка (рис. 9.1, 4).

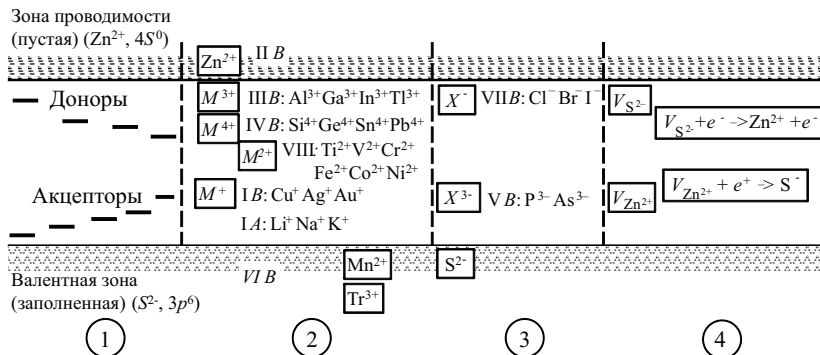


Рис. 9.1. Положение донорных и акцепторных уровней в зонной схеме полупроводникового кристалла на примере  $\text{ZnS}$

В отношении люминесцентных свойств роль донорных и акцепторных уровней несколько обратна их роли в полупроводниковых процессах. Именно они являются ловушками электронов и дырок, соответственно образующимися в кристалле при внешнем воздействии. При захвате донором электрона из зоны проводимости валентность донорной примеси понижается. При этом на время захвата образуется новый ион с другим положением его уровня в зонной схеме. Например, рассмотренный выше примесный ион галлия  $\text{Ga}^{3+}$ , захвативший электрон, превращается в ион  $\text{Ga}^{2+}$  с отличающимся от иона  $\text{Ga}^{3+}$  положением уровня. При захвате акцептором дырки из валентной зоны

также образуется новый примесный ион с другим акцепторным уровнем. В этих случаях принято говорить о локализованных на дефектах электрона и дырки соответственно.

Захват донорными и акцепторными дефектами электронов или дырок рассматривается как образование электронных и дырочных центров, активных в люминесценции. Рассмотренная природа уровней дефектов в полупроводниковых кристаллах определяет схемы их люминесценции при облучении кристалла возбуждающим излучением с энергий кванта больше ширины запрещенной зоны. Донорному дефекту соответствует схема Ламбе — Клика, представленная на рис. 9.2 на примере с примесным ионом  $\text{Cr}^{2+}$ .

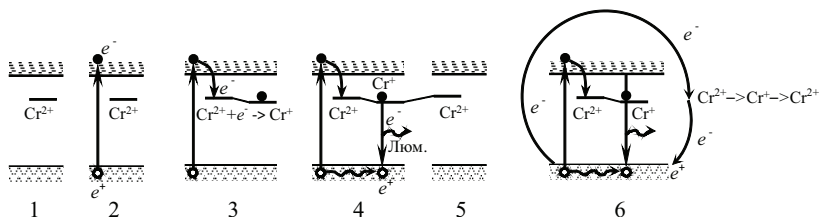


Рис. 9.2. Схема механизма люминесценции с участием донорных уровней по Ламбе — Клику:

- 1 — исходное положение уровня донора ( $\text{Cr}^{2+}$ ); 2 — ионизация основного вещества с образованием свободного электрона ( $e^-$ ) и дырки ( $e^+$ );
- 3 — захват свободного электрона из зоны проводимости донорным ионом  $\text{Cr}^{2+}$  и образование электронного центра  $\text{Cr}^+$ ; 4 — рекомбинация локализованного электрона и свободной дырки с испусканием люминесценции;
- 5 — возвращение к исходному состоянию; 6 — весь цикл радиационной люминесценции по схеме Ламбе — Клика

При захвате им свободного электрона из зоны проводимости, появившегося в ней в результате ионизации вещества, т.е. благодаря переходу из валентной зоны, образуется электронный центр в виде  $\text{Cr}^+$ . Образовавшийся центр через некоторое время рекомбинирует с дыркой в валентной зоне с испусканием фотона с энергией, близкой к энергии уровня электронного центра  $\text{Cr}^+$ .

Акцепторным дефектам соответствует схема Шёна — Клазенса с захватом ими свободной дырки из валентной зоны, т. е. ионизация акцептора (рис. 9.3, пример акцептора  $\text{Cu}^+$ ), с образованием дырочного центра того же примесного иона, но с повышенной валентностью ( $\text{Cu}^{2+}$ ). При рекомбинации этого дырочного центра с электроном зоны проводимости испускается фотон с энергией, равной разности энергий потолка зоны проводимости и энергии дырочного центра.

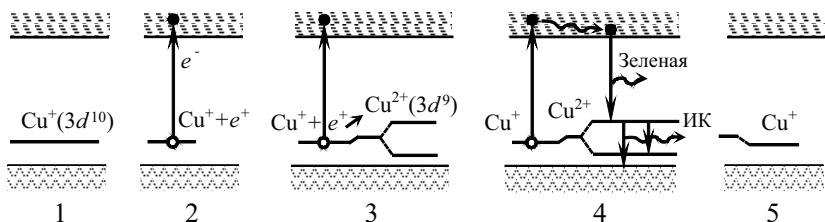


Рис. 9.3. Схема механизма люминесценции с участием акцепторных уровней по Шёну — Клазенсу:

- 1 — исходное положение уровня акцептора ( $\text{Cu}^+$ ); 2 — ионизация акцептора с образованием свободного электрона ( $e^-$ ) и локализованной дырки ( $e^+$ ) — дырочного центра; 3 — расщепление уровней  $\text{Cu}^{2+}$  в кристаллическом поле; 4 — рекомбинация локализованной дырки и свободного электрона с испусканием зеленой и ИК-люминесценции;
- 5 — возвращение к исходному состоянию

При наличии в полупроводниковом кристалле одновременно донорных и акцепторных дефектов, пространственно близких, возможна люминесценция на переходах между уровнями электронного и дырочного центров по схеме рис. 9.4.

Такой упрощенный подход к проблеме определения и обозначения локальных энергетических уровней дефектов в полупроводниковых кристаллах оправдан тем, что в их запрещенную зону попадают практически по одному энергетическому уровню дефектов. Остальные возможные уровни дефектов по-

падают в зону проводимости и самостоятельно не участвуют в процессах передачи энергии. Кроме того, в полупроводниках оптические переходы и в излучении, и в поглощении происходят с участием энергетических зон. Это позволяет строго не учитывать влияние кристаллической решетки на сами дефекты, т. е. на тонкую структуру уровней.

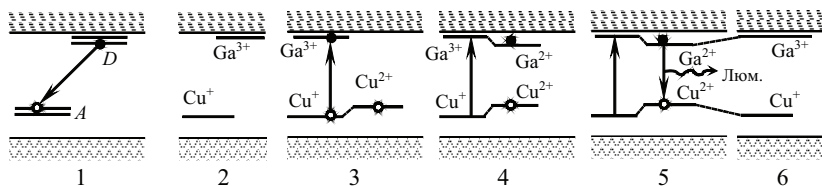


Рис. 9.4. Схема люминесценции донорно-акцепторных пар по Пренеру — Вильямсу:

- 1 — общая схема люминесценции; 2 — исходное состояние уровней;  
 3 — возбуждение-ионизация  $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+}$ ; 4 — захват электрона  $\text{Ga}^{3+} \rightarrow \text{Ga}^{2+}$ ;  
 5 — рекомбинация электронного и дырочного центра с испусканием люминесценции; 6 — возвращение в исходное состояние

В диэлектрических кристаллах из-за большей ширины запрещенной зоны в нее попадают не один, а несколько уровней одного и того же дефекта. Причем становятся возможными оптические переходы между локальными уровнями одного и того же центра без участия кристаллических зон. В этом случае дефекту (примесному иону) приписывают свойства свободного иона с учетом его электронной структуры, а ближайшие кристаллические ионы обратной полярности (их называют лигандами) рассматриваются как источники кристаллического поля, внешнего по отношению к примесному иону, с конкретной поляризацией и симметрией. Основным эффектом влияния кристаллического поля на состояние примесного иона является штарковское расщепление его уровней. Для определения характера этого расщепления используется теория кристаллического поля.



### Теория кристаллического поля

В этом приближении полный гамильтониан примесного иона представляется в виде

$$H_0 = V_q + V_{ee} + V_{so} + V_{cr}, \quad (9.1)$$

где  $V_q$  — энергия кулоновского взаимодействия электронов с ядром, которая много больше  $V_{ee}$  — электростатического взаимодействия электронов друг с другом,  $V_{so}$  — спин-орбитального взаимодействия электронов и  $V_{cr}$  — взаимодействия с кристаллическим полем. При выборе параметра малости в уравнении Шредингера кристаллические поля принято разделять на три типа:

$$\begin{aligned} V_{ee} &\gg V_{so} \gg V_{cr} \text{ — слабое,} \\ V_{ee} &\gg V_{cr} \gg V_{so} \text{ — среднее,} \\ V_{cr} &\gg V_{ee} \gg V_{so} \text{ — сильное.} \end{aligned} \quad (9.2)$$

Причем это разделение зависит не только от величины кристаллического поля, но и от типа примесного иона, т. е. при одной и той же величине кристаллического поля взаимодействия с ним примесных ионов одного типа будет сильным, а ионов другого типа — средним или слабым.

Случай слабого поля реализуется практически для ионов редких земель и актинидов, внутренние оптически активные  $4f$ - и  $5f$ -электроны которых сильно экранированы от воздействия кристаллического поля внешними электронами  $s$ -,  $p$ - и  $d$ -оболочек. В частности, частично заполненная  $4f$ -оболочка редкоземельных ионов экранируется минимум восемью электронами внешних полностью заполненных  $5s^2 5p^6$ -оболочек. Взаимодействие слабого кристаллического поля с  $4f$ -электронами вызывает штарковское расщепление энергетических уровней. Причем штарковское расщепление меньше мультиплетного, и штарковские подуровни группируются около положений, удовлетворительно совпадающих с положением мультиплетных уровней свободного иона.

Случай сильного поля реализуется для ионов групп палладия и платины с частично заполненными  $4d$ - и  $5d$ -оболочками. Для этих электронов штарковское расщепление превышает расстояние между различными мультиплетами.

Для ионов с незаполненной  $3d$ -оболочкой и ряда ионов редких земель, имеющих оптически активные  $5d$ -оболочки ( $Ce^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$ ,  $Yb^{2+}$ ), характерен случай промежуточного поля ( $V_{ee} \approx V_{cr}$ ). В свободных ионах этих элементов  $d$ -электроны располагаются на вырожденных пяти орбиталях:  $d_z^2$ ,  $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  и  $d_{yz}$  (рис. 5.1). В кристаллическом поле (поле лигандов) вырождение с этих орбиталей снимается. В поле октаэдрической симметрии орбитали  $d_z^2$ ,  $d_{x^2-y^2}$ , направленные по осям координат, попадают под сильное влияние электростатического поля лигандов. В результате их энергия повышается. Орбитали  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  и  $d_{yz}$ , расположенные между осями координат, подвергаются меньшему влиянию кристаллического поля, поэтому их энергия оказывается ниже (рис. 9.5).

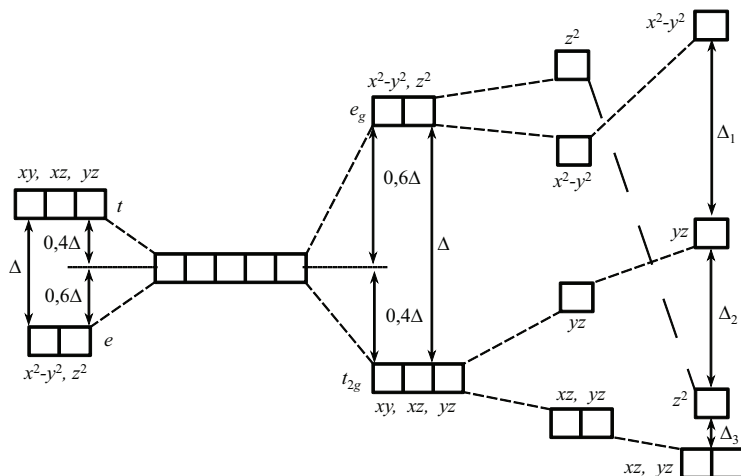


Рис. 9.5. Расщепление  $d$ -уровней в полях лигандов разной симметрии: тетраэдр, сферическое, октаэдр, тетрагональное плоское, искаженный квадрат

В тетраэдрических полях картина расщепления становится обратной. В тетраэдрах лиганды располагаются в каждой второй вершине куба и, следовательно, оказывают большее влияние на орбитали  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  и  $d_{yz}$  (рис. 9.5).

Такая же ситуация возникает в поле кубической симметрии. С энергетической точки зрения первоначально пятикратно вырожденный уровень  $d$ -электронов свободного иона в кристаллическом поле расщепляется на два уровня — орбитальный триплет, образованный орбиталями  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  и  $d_{yz}$ , и орбитальный дублет, образованный орбиталями  $d_z^2$ ,  $d_{x^2-y^2}$ . Электронная конфигурация этих уровней и сами уровни обозначают как  $t_{2g}$  или  $d\epsilon$  и  $e_g$ , или  $d\gamma$  соответственно. Энергетическое расстояние между этими уровнями обозначают как  $\Delta$  или  $10 Dq$  и называют силой кристаллического поля. Она зависит от типа лигандов, заряда примесного иона, межатомного расстояния между примесным ионом и лигандом, симметрии окружения примесного иона. Для кубической  $\Delta_{\text{куб}}$  и тетраэдрической  $\Delta_{\text{тетр}}$  симметрии расщепление обратнооктаэдрической симметрии  $\Delta_{\text{окт}}$  и меньше его:

$$\Delta_{\text{тетр}} = \frac{4}{9} \Delta_{\text{окт}}, \quad (9.3)$$

$$\Delta_{\text{куб}} = 2\Delta_{\text{тетр}} = \frac{8}{9} \Delta_{\text{окт}}.$$

В подавляющем большинстве кристаллов октаэдр, куб и тетраэдр отражают лишь координацию примесного иона. Искажение этих координационных полиэдров приводит к дополнительному расщеплению уровней, сравнимому с расщеплением в результате спин-орбитального взаимодействия.

Число уровней и тип симметрии в различных полях определяются методами теории групп. В общем случае задача построения диаграмм энергетических уровней  $3d$ -ионов в кристаллах решается с учетом влияния поля лигандов и электростатического взаимодействия оптических электронов между собой, которое характеризуют параметрами Рака  $B$  и  $C$ , определяемых

эмпирически по спектрам свободных ионов. Японскими теоретиками Й. Танабэ и С. Сугано были построены диаграммы для всех  $d^n$ -элементов, показывающие зависимость параметров Рака  $B$  и  $C/B$  от силы кристаллического поля.

На рис. 9.6 приведены общая диаграмма Танабэ—Сугано уровней трехвалентного иона хрома в зависимости от силы кристаллического поля и положение этих уровней для конкретных значений сил кристаллического поля в корунде и берилле.

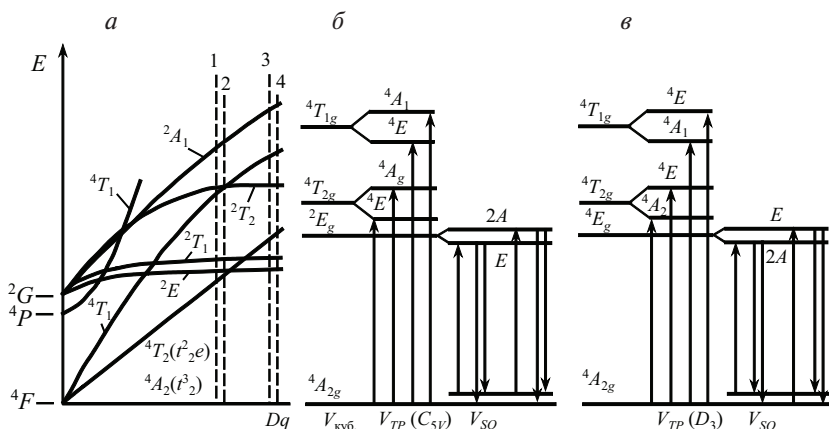


Рис. 9.6. Общая диаграмма Танабэ — Сугано (а) уровней  $\text{Cr}^{3+}$  в зависимости от силы кристаллического поля  $Dq$  и положение этих уровней для конкретных значений сил кристаллического поля в корунде (б) и берилле (в)

Если свободный ион содержит несколько  $d$ -электронов, образующих систему уровней  $^{2S+1}L$  (т. е.  $^3F$ ,  $^1D$ ,  $^3P$  и т. д.), то в кристалле под действием октаэдрического поля лигандов эти уровни преобразуются в  $^{2S+1}\Gamma_n$ -уровни. Х. Безе показал, что в поле октаэдрической симметрии возможны пять типов состояний  $\Gamma_n$ . При этом в кристалле уровни свободного иона преобразуются как:  $S \rightarrow \Gamma_1$ ;  $P \rightarrow \Gamma_4$ ;  $D \rightarrow \Gamma_3 + \Gamma_5$ ;  $F \rightarrow \Gamma_2 + \Gamma_4 + \Gamma_5$ ;  $G \rightarrow \Gamma_1 + \Gamma_3 +$

$+ \Gamma_4 + \Gamma_5$ ;  $H \rightarrow \Gamma_3 + 2 \Gamma_4 + \Gamma_5$ . Кроме символики Безе, используются другие обозначения уровней  $d$ -ионов в кристалле. Они приведены ниже.

Безе	$\Gamma_1$	$\Gamma_2$	$\Gamma_3$	$\Gamma_4$	$\Gamma_5$
Милликена	$A_2$	$A_2$	E	$T_1$	$T_2$
Танабе и Сугано	$A_1$	$A_2$	E	$F_1$	$F_2$

Существенную роль в электронных переходах между штатковскими уровнями играют правила отбора. Для примесных ионов переходы, запрещенные по четности для свободных ионов, например  $d \rightarrow d$  и  $f \rightarrow f$ -переходы, становятся слабо разрешенными под влиянием нецентросимметричного расположения лигандов или нечетных колебаний. При этом становятся отличными от нуля магнитодипольные и электрические квадрупольные моменты. Запрет по спину частично снимается вследствие спин-орбитального взаимодействия. Вероятности этих переходов на несколько порядков ниже вероятности разрешенного в дипольном приближении перехода. Тем не менее, поглощение и излучение примесных  $d$ - и  $f$ -ионов в кристаллах хорошо проявляется из-за их большой концентрации по сравнению с той, которая используется в газовой фазе.

## Вопросы для самоконтроля

1. Что такое донорные и акцепторные уровни в кристаллах с примесями?
2. Опишите схемы люминесценции с участием донорных, акцепторных уровней и донорно-акцепторных пар.
3. Понятие теории кристаллического поля. Какова энергетическая структура примесных ионов в кристалле?
4. Что такое сила кристаллического поля? Что отражает диаграмма Танабэ — Сугано?

---

## 10. Адиабатический потенциал. Конфигурационные кривые. Принцип Франка — Кондона. Электронно-колебательная структура спектра

---

**В** общем случае центр люминесценции (ЦЛ) и центр поглощения (ЦП) включают в себя центральный чужеродный атом, ион или какой-либо другой точечный дефект и окружающие его собственные ионы кристалла. Точное квантово-механическое решение задачи о состоянии такой сложной системы невозможно. Напомним, что даже задача о состоянии простейшей молекулы — ионизированной молекуле водорода — не имеет точного решения. Поэтому в теории, описывающей состояния атомов, молекул и кристаллов, используется ряд приближений.

Одно из них — *одноэлектронное приближение*, которое широко используется при квантово-механическом решении задачи энергетического состояния всех указанных систем. В этом приближении выделяется один, наиболее оптически активный электрон, а его взаимодействие со всеми остальными электронами заменяется усредненным эффективным электрическим полем, создаваемым остальными электронами. В этом поле движение выделенного электрона считается независимым

от координат и импульсов остальных электронов. Такое приближение весьма эффективно в применении к атому, но для более сложных систем, таких как молекулы и конденсированные среды, использование этого приближения наталкивается на ряд трудностей в объяснении отдельных деталей оптического спектра, обусловленных многоэлектронными эффектами: спин-орбитальными, спин-спиновыми и электронно-колебательными взаимодействиями.

### **Адиабатический потенциал**

Второе приближение, которое широко используется в теории молекул и конденсированных сред, в частности в теории центров люминесценции и поглощения — *адиабатическое приближение*. В этом приближении молекулярная или кристаллическая системы разделяются на две подсистемы: электронную и ядерную. Это деление основано на том, что кинетические скорости движения электронов много больше скоростей движения ядер. Поэтому движение электронной подсистемы можно рассматривать как происходящее в поле неподвижной системы ядер, закрепленных в мгновенной конфигурации. А движение ядерной системы рассматривается как движение в усредненном поле электронной подсистемы. Применение этого приближения при квантово-механическом решении задачи об энергетических состояниях центров люминесценции и поглощения приводит, как и в случае задачи о молекулах, к понятию адиабатического потенциала  $U(r)$  — это собственные значения энергии электронов, параметрически зависящие от координат ядер  $r$ . Адиабатический потенциал играет роль потенциальной энергии колебательного движения ядер и представляется, как и в случае молекул, в виде конфигурационных кривых, отражающих зависимость энергии электронов от среднего расстояния  $r$  между центральным ионом центра люминесценции или поглощения и лигандами.

Равновесные межъядерные расстояния, соответствующие минимумам конфигурационных кривых основного и возбужденных состояний иона, не всегда совпадают. Они зависят

от конфигурации электронов центра. Различные равновесные расстояния основного и возбужденных состояний (рис. 10.1) приводят к тому, что при электронных переходах обязательно и одновременно изменяются состояния электронов и ядер. Другими словами, в применении к кристаллу в процессе электронного перехода практически всегда генерируются или уничтожаются фононы — кристаллические колебания. Как и в молекулах, амплитуды кристаллических колебаний (фононов) ограничиваются адиабатическим потенциалом, т. е. колебательные уровни располагаются внутри конфигурационных кривых. С учетом этого структура электронно-колебательного спектра определяется вероятностями конкретных электронно-колебательных переходов.

При заданных адиабатических потенциалах вероятность оптического перехода определяется *принципом Франка — Кондона*. В теории электронно-колебательных спектров молекул и кристаллов этот принцип в некотором смысле заменяет правила отбора, действующие в спектроскопии атомов. В своей классической формулировке принцип Франка — Кондона утверждает, что оптический переход осуществляется настолько быстро, что 1) ядра не успевают сместиться и 2) изменить своих импульсов, в то время как электронное состояние центра изменяется. Поэтому на энергетической диаграмме электронные переходы изображаются вертикальными стрелками. Стрелка, направленная вверх, отвечает поглощению кванта света, а стрелка, направленная вниз, — испусканию кванта света. В возбужденном состоянии система находится в течение времени, достаточном для установления равновесной конфигурации, т. е. она успевает релаксировать в состояние с минимумом колебательной энергии. Равновесная конфигурация устанавливается за время, порядка характерного времени электрон-фононного взаимодействия  $\tau_{eph} \approx 10^{-11} \dots 10^{-10}$  с. При этом избыток колебательной энергии, который приобретает центр при возбуждении, передается кристаллической решетке путем возбуждения в ней фононов.



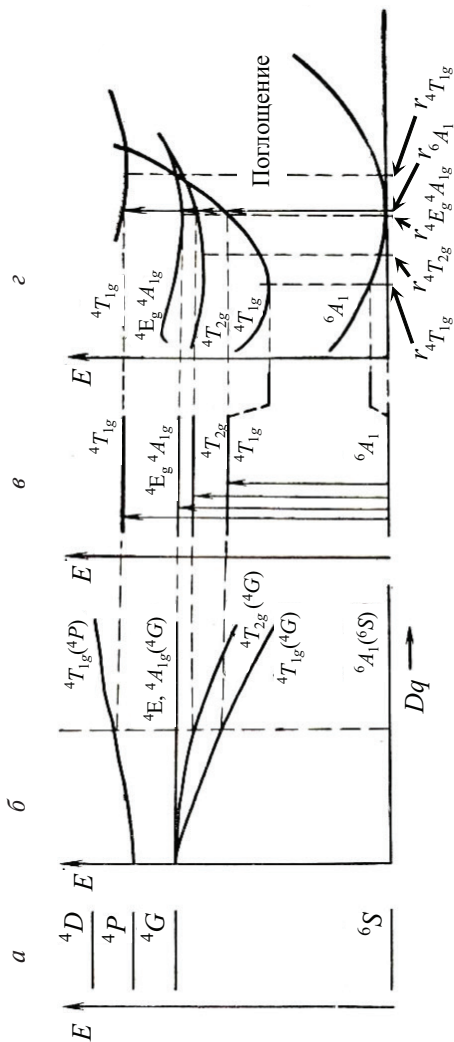


Рис. 10.1. Конфигурационные кривые иона  $\text{Mn}^{2+}$  в кристалле.  
 Слева направо: уровни свободного иона, расщепление уровней  
 в кристаллическом поле, уровни иона при определенном  $Dq$ , конфигурационные  
 кривые для разных энергетических состояний иона

Возвращение системы из возбужденного состояния в основное сопровождается излучением. На диаграмме этому процессу отвечает стрелка, направленная вниз.

Согласно классическому закону движения, осциллятор наибольшее время проводит в поворотных точках, находящихся на конфигурационных кривых, — это точки пересечения колебательных уровней с конфигурационными кривыми. Поэтому в классическом варианте принцип Франка — Кондона полагает, что наиболее вероятными являются переходы между поворотными точками начального и конечного электронно-колебательных состояний, т. е. вертикальные стрелки, изображающие переходы на диаграммах, должны начинаться и заканчиваться на конфигурационных кривых. В таком варианте принцип хорошо описывает переходы в молекулах, в которых энергетическое расстояние между колебательными уровнями достаточно велико. Вообще говоря, электронный переход может произойти из любой точки потенциальной кривой, в какой колеблющая система может оказаться при данной температуре. Однако вероятность перехода зависит от вероятности нахождения системы в состоянии с той или иной координатой. При непрерывном колебательном спектре в определенном частотном интервале, который характерен для фононов акустической ветви, эта последняя вероятность описывается кривой Гаусса, максимум которой соответствует минимуму потенциальной (конфигурационной) кривой. Поэтому и распределение энергии в спектре поглощения и излучения в твердых телах (контур полос поглощения и излучения) также часто оказывается гауссовым:

$$I(\nu) = I_0(\nu_0) e^{-\left(\frac{\nu - \nu_0}{\sqrt{2}\Delta\nu}\right)^2}, \quad (10.1)$$

где  $\nu_0$  — частота (волновое число), соответствующая максимуму интенсивности  $I_0(\nu_0)$ ,  $\Delta\nu$  — ширина полосы.

Из изложенного следует, что принцип Франка — Кондона сочетает в себе элементы классической и квантовой механики. Рассмотренный материал позволяет сделать ряд обобщений, проясняющих явления люминесценции и поглощения света в твердых телах.

1. Колебательные переходы. Переходы между энергетическими уровнями центров люминесценции и поглощения в твердых телах, как правило, не являются чисто электронными, а являются электронно-колебательными. Это приводит к тому, что в спектрах излучения и поглощения кристаллов вместо узких одиночных линий, характерных для свободных атомов и молекул, наблюдаются широкие бесструктурные или слабо-структурированные полосы. Их ширина определяется разностью равновесных расстояний от центрального иона (дефекта) до лигандов в основном  $r_0$  и возбужденном  $r_{ex}$  состояниях —  $\Delta r = |r_0 - r_{ex}|$ . В свою очередь величина  $\Delta r$  зависит от орбитальной электронной конфигурации в основном и возбужденном состояниях перехода. Электронные переходы типа

$$t_{2g}^n e_g^m \leftrightarrow t_{2g}^{n\pm 1} e_g^{m\mp 1}, \quad (10.2)$$

осуществляемые с изменением электронной конфигурации, дают широкие полосы шириной порядка  $\Delta\nu \approx 1000 \text{ см}^{-1}$ . Такие спектральные полосы характерны для разрешенных по спину ( $\Delta S = 0$ )  $d \leftrightarrow d$  переходов. Электронные переходы без изменения орбитальной электронной конфигурации дают относительно узкие линии шириной  $\Delta\nu \approx 10\text{--}100 \text{ см}^{-1}$ . К таким переходам относятся все  $f \leftrightarrow f$  переходы и интеркомбинационные ( $\Delta S \neq 0$ )  $d \leftrightarrow d$  переходы, например хорошо известные  $R$ -линии  $\text{Cr}^{3+}$  в рубине — переход  ${}^2E_g \rightarrow {}^4A_{2g}$ .

Чисто электронный переход — это переход, при котором колебательное состояние решетки не меняется,  $V = \text{const}$  или  $\Delta V = 0$ . Такой переход дает бесфононную или нуль-фононную достаточно узкую линию (рис. 10.2). Совокупность бесфононных

переходов  $V_i^* \leftrightarrow V_i$  между разными колебательными уровнями  $i \neq \text{const}$ , но при  $\Delta V = 0$  ( $V$  и  $V^*$  — колебательные квантовые числа основного и возбужденного электронных состояний) образуют в спектре чисто электронную не элементарную, а квазилинию, являющуюся суперпозицией целого набора бесфононных линий. Длины волн центров отдельных нуль-фононных линий не совпадают друг с другом из-за неравенства энергии колебательных квантов с разными колебательными квантовыми числами в основном и возбужденном электронных состояниях. Поэтому контур квазилинии шире контура отдельных нуль-фононных линий и хорошо описывается гауссовой кривой типа (10.1).

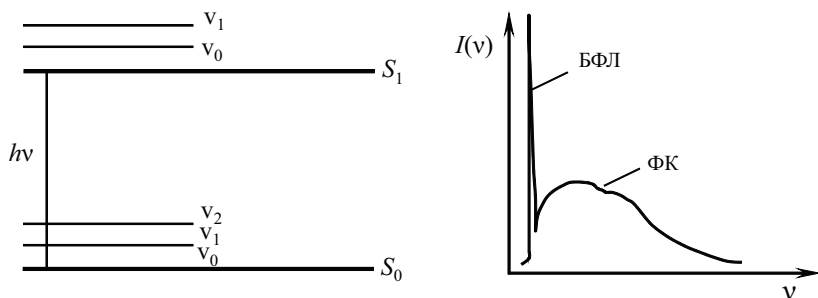


Рис. 10.2. Типичный спектр поглощения на оптических переходах из электронно-колебательного состояния  $S_0$  в возбужденное состояние  $S_1$ :

БФЛ — бесфононная линия, ФК — фононное крыло

При взаимодействии электронного перехода с кристаллическими колебаниями к энергии чисто электронного перехода будет прибавляться или вычитаться энергия фононов  $\hbar\omega_{cr}$ . Если набор разрешенных энергий фононов образует зону непрерывных значений (акустическая ветвь фононов), то к чисто электронной нуль-фононной линии добавится гладкий колебательный фон (рис. 10.2, полоса ФК). Такой фон будет проявляться

в любом случае, т. к. фононы всегда присутствуют в кристаллах. В спектрах испускания фоновое крыло (ФК) располагается, как правило, со стороны меньших волновых чисел относительно бесфононной линии.

Взаимодействие электронного перехода с оптическими фононами и с локальными колебаниями приводит к появлению в спектре колебательных повторений основной нуль-фононной линии  $h\nu$ , расположенных эквидистантно  $h\nu \pm n\hbar\omega_{loc}$  на величину, равную кванту локального колебания  $\hbar\omega_{loc}$  относительно друг друга ( $n$  — целое число). Среди них наиболее сильной является неискаженная нуль-фононная линия при  $n = 0$  (рис. 10.3).

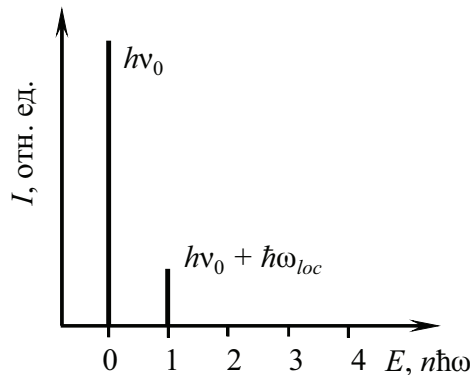


Рис. 10.3. Модель спектра люминесценции примесного центра с участием локальной моды

В случае дополнительного взаимодействия электронного перехода с псевдолокальными колебаниями на контуре собственного колебательного фона появляются пики, соответствующие псевдолокальным колебаниям, эквидистантно расположенные друг относительно друга на квант этого колебания  $\hbar\omega_{ploc}$ .

На практике рассмотренные идеализированные случаи встречаются редко и обычно при очень низкой температуре.

В действительности спектры имеют более сложную или, наоборот, более простую структуру, пределом которой является бесструктурная колоколообразная полоса — кривая Гаусса.

2. Правило Стокса. Оно заключается в том, что на одном и том же электронном переходе длина волны максимума полосы поглощения короче длины волны максимума полосы излучения. Это правило обусловлено электрон-фононным взаимодействием, особенно проявляющимся при большой разности расстояний между минимумами конфигурационных кривых оптического перехода. В общем случае оно распространяется и на переходы между различными электронными состояниями в поглощении и излучении (рис. 10.4).

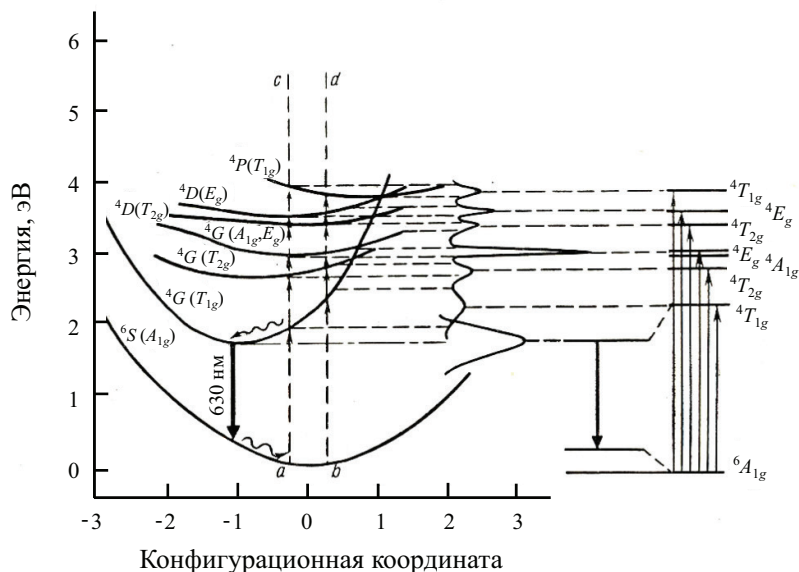


Рис. 10.4. Конфигурационные кривые для иона  $\text{Mn}^{2+}$  в кальците, объясняющие Стоксов сдвиг

Стоксов сдвиг связан с тем, что после перехода в возбужденное электронное состояние центральный ион центра люминесценции успевает передать часть энергии возбуждения окружающим его ионам в виде фононов прежде, чем произойдет излучательный переход. Это явление называется колебательной релаксацией. Обычно время колебательной релаксации на три-четыре порядка меньше оптического времени жизни возбужденного электронного состояния. Поэтому испускание света происходит в основном тогда, когда колебательная энергия основного состояния становится минимальной. При этом в соответствии с принципом Франка — Кондона оптический переход происходит по вертикальной стрелке, начинающейся с минимума конфигурационной кривой возбужденного состояния, которое называется излучательным уровнем, и заканчивающейся на конфигурационной кривой основного уровня. Если конфигурационная координата минимумов кривых не совпадает, то переход заканчивается на какой-либо ветви нижней конфигурационной кривой и сопровождается генерацией фононов.

Таким образом, часть поглощенной энергии затрачивается на возбуждение фононов — нагрев кристалла, и только оставшаяся часть излучается в виде кванта света с длиной волны большей, чем у поглощенного кванта света.

Колебательная релаксация может происходить не только внутри одного электронного состояния, но и между группой возбужденных электронных состояний (рис. 10.4). В этом процессе вся оставшаяся после возбуждения фононов энергия возбуждения сосредоточивается на одном-двух уровнях, с которых и происходят излучательные переходы. В этом случае величина Стоксова сдвига, как правило, больше, чем при возбуждении только одного уровня.

Следует отметить, что вероятность переходов с верхних колебательных уровней хоть и мала из-за их быстрой релаксации, но не равна нулю. Поэтому такие переходы могут наблюдаться

ся в излучении особенно при высокой плотности возбуждения. Люминесценция, возникающая на таких переходах, называется горячей. Это название подчеркивает тот факт, что при тепловом равновесии, когда заселенности уровней подчиняются закону Больцмана, эти колебательные уровни могут возбуждаться только в сильно нагретых кристаллах, причем зачастую до температуры, при которой кристалл не может существовать. Напомню, что при возбуждении люминесценции термодинамическое равновесие отсутствует.

3. Тушение люминесценции. Схема конфигурационных кривых позволяет наглядно объяснить явление внутреннего (внутрицентрового) тушения люминесценции. При достаточно больших значениях  $\Delta r$  между разными электронными состояниями возможно пересечение их конфигурационных кривых (рис. 10.5). В этом случае при определенном значении  $\Delta E$  колебательной энергии возбужденного электронного состояния может произойти безызлучательный переход с него на нижеразположенное электронное состояние, с которым пересекается конфигурационная кривая верхнего состояния. Для некоторых систем возможно пересечение конфигурационных кривых возбужденного и основного состояний. В этом случае система, находясь в возбужденном состоянии, может принять конфигурацию основного состояния безызлучательно, за счет того, что квант электронного перехода в результате колебательной релаксации разменивается на несколько квантов колебаний.

При этом система нагревается. Вероятность такого безызлучательного перехода  $P_T$  зависит от температуры  $T$  и энергии активации  $\Delta E$  — разности энергии в точке пересечения кривых и минимальной энергией возбужденного состояния:

$$P_t = P_0 \cdot e^{-\frac{\Delta E}{kT}}, \quad (10.3)$$

где  $P_0$  — максимальная вероятность безызлучательного перехода при  $T \rightarrow \infty$ .



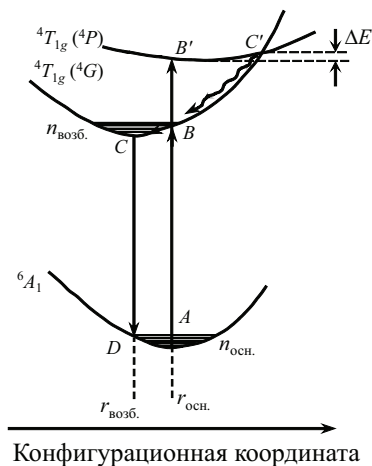


Рис. 10.5. Схема, демонстрирующая тушение люминесценции на переходе между двумя верхними уровнями и самым верхним уровнем и основным состоянием

## Вопросы для самоконтроля

1. Что такое одноэлектронное приближение?
2. Что такое адиабатический потенциал и конфигурационные кривые?
3. В чем суть принципа Франка — Кондона?
4. Что такое Стоксов сдвиг?
5. Опишите схему, демонстрирующую тушение люминесценции.

---

## 11. Поглощение света и люминесценция

---

**Д**ля описания оптического излучения используются следующие понятия, величины и определения. Во-первых, монохроматическим называется излучение, лежащее в очень узком диапазоне частот (волновых чисел) от  $\nu$  до  $\nu + d\nu$  или длин волн от  $\lambda$  до  $\lambda + d\lambda$ . При прохождении через вещество излучение с разными длинами волн преломляется под разными углами, поэтому его легко можно разложить на монохроматические составляющие. Для этого используют спектральные приборы: монохроматоры и спектрографы. Изображение входной щели спектрального прибора при освещении монохроматическим излучением называется спектральной линией. В настоящее время под спектральной линией понимается именно монохроматическое излучение. Наиболее часто применяемой характеристикой монохроматической волны является ее длина  $\lambda$ , которая измеряется в микрометрах, нанометрах и в ангстремах ( $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ м}$ ), и волновое число  $\nu = 1/\lambda$ , измеряемое в обратных сантиметрах. Используются также энергия фотона  $h\nu$ , которая измеряется обычно в электронвольтах ( $1 \text{ эВ} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$ ), частота  $\nu$  или циклическая частота  $\omega = 2\pi\nu$ , измеряемые в герцах, и период колебания  $T = 2\pi/\omega$ , измеряемый в секундах. Напомним, что все эти величины выражаются друг через друга.

Энергия, переносимая оптическим излучением, называется лучистой  $W$ . Лучистую энергию, переносимую в единицу времени  $\Phi = dW/dt$ , называют лучистым или энергетическим потоком. Лучистый поток, отнесенный к единице площади,  $I = d\Phi/dS$ , называют плотностью или интенсивностью излучения. Отношение энергетического потока к телесному углу, в который он излучается,  $J = \Phi/\Omega$ , называется силой излучения. Если источник излучает энергию равномерно во все стороны, то угол  $\Omega = 4\pi$ . Энергетической яркостью, или лучистостью, излучателя называют величину  $B = \frac{J}{S \cos \alpha}$  — силу излучения

с единицы площади излучателя  $S$  в направлении, составляющем угол  $\alpha$  к нормали этой площадки.

Энергетический поток и, следовательно, все связанные с ним параметры характеризуются функцией распределения энергии по длинам волн (частоте)  $\Phi_\lambda$  ( $\Phi_\nu$ ), так что полный энергетический поток в интервале длин волн от  $\lambda_1$  до  $\lambda_2$  равен  $\Phi = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \Phi_\lambda d\lambda$

или частот (волновых чисел) от  $\nu_1$  до  $\nu_2$  —  $\Phi = \int_{\nu_1}^{\nu_2} \Phi_\nu d\nu$ .

### Поглощение света

При прохождении оптического излучения сквозь любое вещество часть его поглощается этим веществом. Для монохроматического энергетического потока поглощение описывается законом Бугера, который в интегральной форме имеет вид

$$\Phi_\nu d\nu = \Phi_{\nu 0} d\nu \exp(-\chi(\nu)l), \quad (11.1)$$

где  $\Phi_{\nu 0} d\nu = c [\rho(\nu) d\nu] dS_n$  и  $\Phi_\nu d\nu$  — энергетические потоки монохроматического излучения в интервале частот (волновых чи-

сел) от  $\nu$  до  $\nu + d\nu$  соответственно, падающие на вещество и прошедшие сквозь него,  $l$  — длина столба поглощающего вещества,  $\rho(\nu)$  — спектральная плотность излучения,  $c$  — скорость света,  $dS_n$  — элементарная площадка вещества, нормальная направлению энергетического потока,  $\chi(\nu)$  — коэффициент поглощения. Именно зависимость коэффициента поглощения от частоты падающего излучения (длины волны) называется спектром поглощения вещества.

В более общем случае ослабление энергетического потока средой описывается законом Бугера — Ламберта, в котором вместо коэффициента поглощения  $\chi(\nu)$  (11.1) стоит показатель ослабления (коэффициент экстинкции)  $\beta(\nu) = \chi(\nu) + \alpha(\nu)$ , где  $\alpha(\nu)$  — коэффициент рассеяния излучения средой. Зависимость коэффициента экстинкции от частоты (длины волны) излучения называется спектром пропускания. Этот спектр не тождественен спектру поглощения, т. к. в последнем не учитывается рассеяние света средой.

### Излучение света

С термодинамической точки зрения, излучение подразделяют на тепловое излучение и люминесценцию. Тепловое излучение — это излучение нагретых веществ, находящихся в термодинамическом равновесии с окружающей средой и самим излучением. Для теплового излучения  $\Phi_\lambda$  с точностью до коэффициента  $A_{\lambda,T}$  совпадает с формулой Планка для лучеиспускательной способности абсолютно черного тела

$$\Phi_\lambda = A_{\lambda,T} \frac{2\pi hc^2}{\lambda^5} \left[ \exp\left(\frac{hc}{k\lambda T}\right) - 1 \right]^{-1}. \quad (11.2)$$

Здесь  $T$  — абсолютная температура излучающего тела в кельвинах. Коэффициент  $A_{\lambda,T} = \frac{dI_a}{dI}$  называется поглощательной способностью излучающего тела. Он показывает, какая доля плотности излучения  $dI$  поглощается самим телом  $dI_a$  в интер-

вале длин волн от  $\lambda$  до  $\lambda + d\lambda$ . Это безразмерная величина. Она зависит, помимо длины волны излучения и температуры тела, от материала, формы и состояния поверхности излучающего тела. Если  $A_{\lambda, T} = 1$ , то тело называется абсолютно черным. Реальные тела не являются абсолютно черными. В том случае, когда коэффициент  $A_{\lambda, T}$  не зависит от длины волны, тело называют серым.

Люминесценция — это неравновесное излучение, избыточное над тепловым при той же температуре и имеющее длительность  $t_{lum} \geq 10^{-10}$  с, значительно превышающую периоды электромагнитных волн  $T = 1/\nu \approx 10^{-14}$  с. Первая половина определения, данная еще Аристотелем, отделяет люминесценцию от равновесного теплового излучения, а вторая — от всех других процессов излучения и переизлучения, в которых излучение не задерживается в веществе. К таким процессам относятся различные виды рассеяния света, например, комбинационное рассеяние, преломление и отражение света. К ним относятся также вынужденное и тормозное излучение, синхротронное излучение, излучение Вавилова — Черенкова, т.е. процессы, не связанные с переходом излучающих центров из одного стационарного состояния в другое и протекающие за время, соизмеримое со временем световых колебаний.

Люминесценция вызывается внешним энергетическим воздействием на вещество. Большая длительность люминесцентных процессов указывает на то, что между актами поглощения энергии веществом и излучением света протекает определенное время, необходимое для переноса энергии от мест поглощения к местам излучения в пространственно-энергетических координатах. Энергетический поток люминесценции  $\Phi_\lambda$  зависит от способа и механизма ее возбуждения.

Одной из важных характеристик оптического излучения является зависимость функции  $\Phi_\lambda$ , описывающая энергетический поток излучения, от длины волны (частоты, энергии фотона или волнового числа  $\nu = 1/\lambda$ ), которая называется спектром

излучения. В зависимости от природы излучающего вещества и энергетического воздействия на него спектр излучения может быть сплошным (непрерывным), линейчатым, полосовым и смешанным (рис. 11.1).

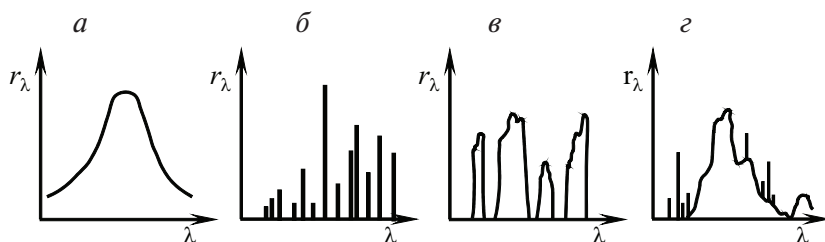


Рис. 11.1. Виды спектров:

*a* — сплошной; *б* — линейчатый; *в* — полосовой; *г* — смешанный

Непрерывные спектры испускаются разогретыми твердыми телами, жидкостями и газом высокого давления. В частности, спектр теплового излучения хорошо совпадает с функцией Планка (11.2). По существу, непрерывный спектр состоит из очень большого (бесконечного) числа спектральных линий, непрерывно следующих одна за другой. Линейчатые спектры испускаются возбужденными атомами и ионами в разреженных газах, в которых расстояние между атомами достаточно большое для того, чтобы излучение каждого из них можно было считать независимым от соседей. Полосовые спектры испускаются многоатомными молекулами, твердыми телами и жидкостями. Наконец смешанные спектры получаются в результате суперпозиции нескольких различных спектров. Спектр излучения в общем случае не тождественен ни спектру поглощения, ни спектру пропускания.

Если внешним энергетическим воздействием, вызывающим люминесценцию вещества, является оптическое излучение, то такую люминесценцию называют фотолюминесценцией.

Она широко используется на практике. Поэтому для ее характеристики вводится дополнительная функция — спектр возбуждения люминесценции, которым называется функция

$$B(\lambda) = \Phi_l / \Phi(\lambda) \quad \text{— зависимость от длины волны отношения по-$$

тока люминесценции  $\Phi_l$  к падающему на вещество энергетическому потоку  $\Phi(\lambda)$ . Отсюда видно, что спектр возбуждения отличается от спектра излучения.

Люминесценция дополнительно характеризуется энергетическим выходом. Он определяется как отношение лучистой энергии люминесценции  $W_l$  к количеству поглощенной в веществе возбуждающей энергии  $W_a = W_0 - W_p$ :

$$\eta_e = W_l / W_a \leq 1, \quad (11.3)$$

где  $W_0$  и  $W_p$  — падающая и прошедшая сквозь вещество возбуждающая энергия. Для характеристики фотолюминесценции вместо энергетического выхода используется квантовый выход люминесценции — отношение числа полного числа квантов люминесценции (фотонов) к числу поглощенных фотонов возбуждающего света:

$$\eta_{qu} = N_l / N_a = \eta_e \lambda_l / \lambda_a \geq \eta_e. \quad (11.4)$$

Последнее неравенство является следствием уже известного правила Стокса, которое гласит, что длина волны излучаемого света  $\lambda_l$  больше длины волны поглощенного света  $\lambda_a$ . Это правило не абсолютное — та область длин волн, в которой выполняется это правило, называется стоксовой, а где не выполняется — антистоксовой. Квантовый выход в стоксовой области люминесценции остается постоянным, а в антистоксовой падает с увеличением длины волны возбуждающего оптического излучения. Для фотолюминесценции в случае сильного поглощения ( $W_a \approx W_0$ ) спектр возбуждения люминесценции со-

впадает с ее энергетическим (квантовым) выходом:  $B(\nu) \approx \eta_s(\nu)$ . А в случае слабого поглощения дополнительно проявляется зависимость от показателя поглощения:  $B(\nu) \approx \eta_s(\nu)\chi(\nu)l$ .

После прекращения возбуждения люминесценция исчезает не сразу, а существует определенное время, в течение которого затухает по определенному закону. Люминесценция, продолжающаяся после прекращения возбуждения, называется послесвечением, а затухание люминесценции называется кинетикой люминесценции. Если спад интенсивности люминесценции происходит по экспоненциальному закону

$$I(t) = I_0 \exp(-t/\tau), \quad (11.5)$$

то такая кинетика называется линейной, мономолекулярной или кинетикой I порядка. Если спад интенсивности описывается гиперболическим законом (закон Беккереля)

$$I(t) = I_0 \left(1 + t/\tau\right)^{-x}, \quad (11.6)$$

где  $x \leq 2$ , то кинетика называется бимолекулярной или кинетикой II порядка. В обеих формулах  $I_0$  — это интенсивность люминесценции в момент прекращения возбуждения.

Полная световая энергия  $E$ , излучаемая в послесвечении на полосе при определенной длине волны, представляет собой интеграл  $E = \int_0^{\infty} I(t) dt$ . Нетрудно показать, что для кинетики

I порядка  $E = I_0\tau$ , а для кинетики II порядка  $E = \frac{I_0\tau}{x-1}$ . Посколь-

ку световая энергия для кинетики I порядка определяется только начальной интенсивностью и характерным временем  $\tau$ , то это время в формуле (11.5) называется еще и длительностью послесвечения. Оно представляет собой среднее время жизни излучательного уровня



$$\tau = (A + Q)^{-1}, \quad (11.7)$$

где  $A$  — вероятность излучательного перехода с этого уровня (коэффициент Эйнштейна), а  $Q$  — вероятность его безызлучательного распада. По аналогии за длительность послесвечения люминесценции с кинетикой II порядка (11.6) следует принимать величину  $\tau' = \frac{\tau}{x-1}$ . Однако эта величина расходится при

$x \rightarrow 1$ . Поэтому за длительность послесвечения при кинетике II порядка принимают либо постоянную времени  $\tau$ , входящую в формулу (11.6), либо время, при котором интенсивность уменьшается в  $e$  или в десять раз.

По величине времени послесвечения люминесценцию подразделяют на флюоресценцию, которая быстро прекращается после действия возбудителя свечения ( $\tau$  мало), и фосфоресценцию, которая длительное время сохраняется после прекращения действия возбудителя свечения. Очевидно, что фосфоресценция связана с задержкой энергии возбуждения на каких-либо ловушках, например на метастабильных, т. е. долгоживущих состояниях самого излучающего центра. Граница между этими видами люминесценции весьма условна. Поэтому в настоящее время используется более рациональная классификация люминесценции, основанная на ее кинетике и физических процессах, приводящих к возбуждению излучательных уровней центра люминесценции. По этим признакам С. И. Вавилов разделил люминесценцию на спонтанную, метастабильную, или вынужденную, и рекомбинационную.

### **Спонтанная люминесценция**

Спонтанная люминесценция реализуется в том случае, когда излучательный уровень — верхний уровень оптического перехода возбуждается за счет излучательных и безызлучательных переходов с вышерасположенных возбужденных уровней одного и того же центра люминесценции. Затухание спонтанной люми-

несценции, т. е. ее кинетика, описывается экспоненциальным законом (11.5), в котором  $\tau$  есть среднее время жизни излучательного уровня. Если излучательный уровень напрямую возбуждается внешним воздействием без участия верхних уровней, такую спонтанную люминесценцию называют резонансной. Она относительно просто возбуждается при фотовозбуждении.

### **Метастабильная, или вынужденная люминесценция**

Метастабильная, или вынужденная, люминесценция связана с пребыванием возбужденных электронов на метастабильных долгоживущих уровнях центра люминесценции, которые располагаются обычно ниже излучательного уровня. Переход из метастабильного состояния на излучательный уровень происходит в результате поглощения энергии тепловых колебаний, например в кристаллах на счет поглощения фононов, или дополнительного кванта света внешнего источника. В результате чего акт излучения происходит с большим запаздыванием относительно акта поглощения энергии возбуждения. Кинетика метастабильной люминесценции описывается суммой двух экспонент:

$$I(t) = I_1 e^{-\frac{t}{\tau_1}} + I_2 e^{-\frac{t}{\tau_2}}. \quad (11.8)$$

Здесь  $I_1$  и  $I_2$  — константы, определяемые заселенностями излучательного и метастабильного уровней на момент прекращения внешнего возбуждения,  $\tau_1$  — время жизни излучательного уровня,  $\tau_2$  — характерное время перехода с метастабильного уровня на излучательный, которое представляет собой величину, обратную вероятности перехода

$$P = P_0 e^{-\frac{\Delta E}{kT}}, \quad (11.9)$$

которая зависит от температуры  $T$  излучателя и разности энергий между излучательным и метастабильным уровнями  $\Delta E$ . Эта разность называется энергией активации.

## Рекомбинационная люминесценция

Рекомбинационная люминесценция возникает после ионизации и последующей рекомбинации центров люминесценции. Начальным процессом является ионизация вещества внешним энергетическим воздействием. При этом в кристалле образуются неравновесные носители заряда — свободные электроны и дырки. Часть этих носителей заряда рекомбинирует на определенных центрах, которые называются активаторами. В качестве активаторов могут быть любые дефекты кристаллической решетки, в том числе и центры люминесценции. Помимо активаторов, в кристаллах практически всегда присутствуют ловушки электронов и дырок, которые могут запастись энергией возбуждения в виде локализованных электронов и дырок. Посредством ряда дополнительных внутренних или внешних процессов ловушки электронов и дырок могут передавать энергию на излучательные уровни центров люминесценции. Таким образом, в общем случае в рекомбинационной люминесценции принимают участие и энергетические зоны кристалла (валентная и проводимости) и локальные уровни ловушек и активаторов. При этом даже в системе с одним активатором излучение возникает как последняя стадия нескольких различных процессов. Оно возникает на переходе с излучательного уровня активатора. После прекращения внешнего возбуждения изменение интенсивности рекомбинационной люминесценции описывается кинетикой II порядка (11.6). Только в том случае, когда ионизованный центр всегда рекомбинирует со своим собственным электроном, т. е. электрон не успевает от него удалиться, кинетика описывается экспоненциальным законом.

Из этой классификации видно, что к фосфоресценции следует отнести метастабильную и частично рекомбинационную люминесценции, в процессе которых принимают участие долгоживущие ловушки электронов и дырок.

Люминесценцию в твердых телах можно возбудить путем передачи им внешней энергии разного качества. При этом на од-

ном и том же оптическом переходе может возбуждаться, либо спонтанная, либо метастабильная, либо рекомбинационная люминесценция, т. е. проявляется зависимость спектральных и кинетических параметров люминесценции от вида внешней энергии. В связи с этим в 1901 году Е. Видеман предложил определять возбуждающее действие приставкой к слову люминесценция. Такая терминология оказалась настолько удобной, что и сейчас используется на практике.

В настоящее время выделяют несколько таких видов люминесценции, классифицируемых по способу возбуждения. Фотолюминесценция возбуждается оптическим, в том числе и лазерным излучением. Рентгенолюминесценция возбуждается рентгеновским излучением. Като�олюминесценция возбуждается потоками электронов. Термолюминесценция возбуждается нагревом, предварительно облученных жестким излучением образцов твердого тела. Электролюминесценция возбуждается сильными постоянными и переменными электрическими полями. Радиолюминесценция возбуждается космическими лучами и продуктами радиоактивного распада. Триболюминесценция возбуждается при трении и разрушении некоторых кристаллов. Кристаллолюминесценция наблюдается при кристаллизации некоторых веществ. Сонолюминесценция возбуждается ультразвуковыми волнами. Хемилюминесценция возбуждается при химических реакциях. Из вышеперечисленных видов люминесценции наиболее широко используются четыре первых вида. О них мы поговорим подробно далее, а сейчас кратко рассмотрим особенности остальных видов люминесценции.

### **Электролюминесценция**

Электролюминесценция была обнаружена относительно недавно — в 1947 году Жоржем Дестрио. Она возникает при приложениях к кристаллу переменного или постоянного электрического поля напряжением до 300 В и проявляется в виде вспышек света или в виде непрерывного свечения. Электро-

люминесценция свойственна активированным полупроводниковым кристаллам. Начальным актом ее возбуждения является ионизация вещества — переход электрона из валентной зоны в зону проводимости. Сама люминесценция является конечным актом рекомбинации свободных электронов и дырок, т. е. электролюминесценция по своей физической природе относится к типу рекомбинационной люминесценции. Необходимым условием ее возбуждения является достаточная электропроводность кристаллов. В случае кристаллов с низкой электропроводностью ее повышают активирующей примесью. Такой прием используется для полупроводниковых кристаллов. Однако в широкозонных (широкая запрещенная зона) кристаллах-диэлектриках повышение электропроводности таким образом не достигается. В некоторых кристаллах-диэлектриках электролюминесценция может наблюдаться при нагреве кристаллов до 400–500 °С. Электролюминесценция сейчас широко применяется в светодиодах, полупроводниковых инжекционных лазерах, в тонкопленочных полупроводниковых экранах цветного изображения.

### **Радиолюминесценция**

К радиолюминесценции относятся все типы люминесценции, возникающие под действием космических лучей и различных ядерных излучений, в том числе и  $\beta$ -лучей — электронов. Однако из-за более широкого применения люминесценция, возбуждаемая электронными лучами, выделена в отдельный вид и называется катодолюминесценцией. При всем многообразии процессов, происходящих при облучении вещества космическими лучами и различными видами ядерных излучений, путь к возбуждению радиолюминесценции один и тот же, хотя и начинается из разных отправных точек: с ядерных реакций или с ионизации вещества. Конечный результат этих процессов приводит к образованию электронно-дырочных пар. Рекомбинация этих пар приводит к возбуждению рекомбинационной люминесценции. Свечение может быть в виде коротких

вспышек, которые называются сцинтилляциями, а сами кристаллы — сцинтилляторами. Если в кристаллах присутствуют долгоживущие ловушки электронов и дырок, то свечение может носить относительно длительный характер. Радиoluminesценция самостоятельно или в сочетании с термoluminesценцией используется в сцинтилляционных детекторах жесткого излучения.

### **Триболюминесценция**

Триболюминесценция наблюдается в виде кратковременных вспышек при разрушении кристаллов, например, при одноосном сжатии или сильном трении. Способностью к этой люминесценции обладает весьма ограниченное число кристаллов. В спектрах триболюминесценции присутствуют полосы, характерные для данного вещества и его активаторов, и линии окружающего газа, который ионизируется в результате такого мощного воздействия.

### **Хемилуминесценция**

Хемилуминесценция проявляется в отдельных химических реакциях: окисление кислородом или перекисью водорода. В этих экзотермических реакциях свободная энергия выделяется в виде света, но чаще — в виде тепла.

### **Кандолюминесценция**

Кандолюминесценция — это свечение твердых тел под действием пламени. Оно имеет радикалорекомбинационную природу. Под действием пламени на поверхности кристаллов происходит адсорбция (прилипание) возбужденных атомов и свободных радикалов. Энергии этих адсорбированных частиц достаточно для ионизации поверхностных слоев кристалла. Далее энергия посредством электронов и дырок переносится внутрь кристалла к ионам-активаторам, на оптическом переходе которых и осуществляется кандолюминесценция. Следует отметить, что это явление было обнаружено профессором УПИ Ф. Ф. Гавриловым.

## Вопросы для самоконтроля

1. Перечислите основные понятия и величины, которые используют для описания оптического излучения.
2. Что такое коэффициенты поглощения и экстинкции?
3. Что такое люминесценция?
4. Что такое спектр излучения? Перечислите виды спектров.
5. Что такое послесвечение и кинетика люминесценции?
6. Что такое спонтанная, метастабильная, рекомбинационная люминесценция?
7. На какие виды разделяют люминесценцию в зависимости от способа возбуждения?

---

## 12. Термолюминесценция. Фотолюминесценция

---

### Термолюминесценция

**Т**ермолюминесценция (ТЛ) является самым первым видом люминесценции неорганических веществ, обнаруженной в «лабораторных» условиях. Первым указанием на нее следует считать описание свечения алмаза при его нагревании, сделанное в 1280 году алхимиком А. Магнусом. По своей физической природе термолюминесценция относится к обширному классу метастабильной и рекомбинационной люминесценции. Она обусловлена наличием в кристалле разного рода дефектов, образующих и центры свечения, и достаточно глубокие ловушки электронов и дырок (рис. 12.1).

При воздействии на такой кристалл ионизирующего излучения эти ловушки захватывают  $n_0$  свободных электронов и дырок и удерживают их в течение длительного времени, порою исчисляемого годами и столетиями. Конкретная величина времени определяется глубиной ловушки  $E_T$ , т. е. энергетическим расстоянием от ее заполненного уровня до зоны проводимости, в случае ловушки электронов, и до валентной зоны — для ловушек дырок. Если в качестве ловушки выступает метастабильный уровень центра люминесценции, то ее глубина определяется энергетическим расстоянием от этого уровня до излучательного уровня.



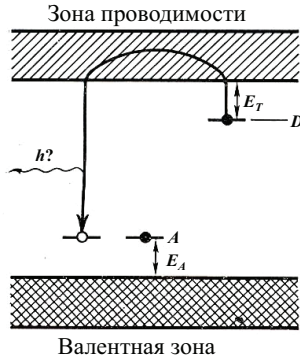


Рис. 12.1. Упрощенная схема энергетических уровней, участвующих в термолюминесценции

При нагреве кристалла с заполненными ловушками они частично разгружаются за счет переходов локализованных на них электронов и дырок в зону проводимости и валентную зону соответственно. В результате последующих рекомбинационных процессов происходит возбуждение излучательных уровней центров люминесценции, сопровождаемое люминесценцией на одной или нескольких полосах.

При условии постоянства скорости нагрева кристалла  $V_T = \frac{dT}{dt} = \text{const}$  в пренебрежении повторным захватом освобожденных электронов и дырок (их мономолекулярная кинетика) интенсивность термолюминесценции записывается как

$$I = \alpha n_0 p_0 e^{-\frac{E_t}{kT}} e^{-\frac{p_0}{V_T} \int \exp\left(-\frac{E_t}{kT}\right) dT}, \quad (12.1)$$

где  $\alpha$  — квантовый выход рекомбинационной люминесценции,  $p_0$  — частотный фактор, пропорциональный частоте соударений, способных выбросить электроны и дырки из ловушек, его величина колеблется от  $10^8$  до  $10^{12} \text{ с}^{-1}$  и имеет определенное значение

ние для каждого типа ловушки. Он определяет вероятность освобождения электрона или дырки из ловушки как  $p = p_0 e^{-\frac{E_T}{kT}}$ .

Выражение для интенсивности имеет более сложный вид, если вероятность повторного захвата освобожденных зарядов не равна нулю. Эта вероятность определяется фактором повторного захвата  $R = \beta/\epsilon$ , где  $\beta$  — коэффициент повторного захвата,  $\epsilon$  — коэффициент рекомбинации. Значение  $R = 0$  соответствует мономолекулярному процессу,  $R = 1$  — бимолекулярному.

Основным количественным параметром термолюминесценции являются кривые термовысвечивания, отражающие зависимость интенсивности или световой суммы люминесценции от температуры нагрева кристалла (рис. 12.2). С увеличением фактора повторного захвата  $R$  происходит увеличение  $T_{\max}$ , при которой достигается максимум интенсивности и температурной ширины пика термовысвечивания.

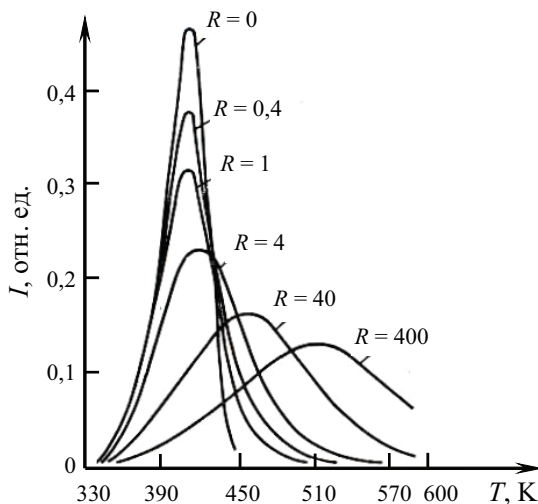


Рис. 12.2. Кривые термовысвечивания для  $p_0 = 10^{10} \text{ с}^{-1}$ ,  $V_T = 21 \text{ К/с}$  и  $E_T/k = 9400 \text{ К}$  при разных  $R$

Эти кривые используют для определения структуры, энергетического положения и природы ловушек, т. е. они позволяют получать значительную, порой недоступную другим методам информацию о реальной микроструктуре вещества. В том случае, когда природа и энергетическое положение ловушек известны, с помощью термолюминесценции можно определять возраст горных пород, фон природной радиоактивности, термическую и радиационную истории минералов. Термолюминесценция нашла применение в термолюминесцентных датчиках жесткого ионизирующего излучения.

Аналогом термолюминесценции является фотостимулированная люминесценция. Для ее возбуждения используется не нагрев кристаллов, а облучение светом с энергией фотонов, соответствующей глубине ловушки. В связи с наличием лазеров с перестраиваемой длиной волны этот вид люминесценции реализуется проще и позволяет более точно определять энергетическую структуру ловушек. Фотостимулированная люминесценция используется и для других целей, например для ретроспективного анализа радиационной обстановки в отдельных областях Земли.

### **Фотолюминесценция**

Фотолюминесценция (ФЛ) — это второй, обнаруженный в «лабораторных» условиях, вид люминесценции твердых тел. Ее открытие следует отнести к 1602 году, когда итальянец В. Кашииорола обнаружил и описал свойство отожденного барита высвечивать красным цветом после его облучения солнечным светом. Начало интенсивному научному изучению фотолюминесценции дали работы Дж. Стокса (1852 год). Столь длительное и основательное изучение ФЛ привело к тому, что в современном люминесцентном анализе она, несомненно, занимает лидирующее место. Именно благодаря ФЛ были открыты твердотельные лазеры на диэлектрических кристаллах и стеклах. Широкому применению ФЛ способствует ряд ее уникальных качеств.

Фотолюминесценция возникает за счет поглощения энергии оптического излучения и по физической природе относится к спонтанному виду люминесценции. Для этого в энергетической структуре центра люминесценции должны присутствовать уровни, оптически связанные с основным состоянием, и с которых обеспечивается хорошая передача энергии на излучательный уровень этого же ЦЛ (рис. 12.3).

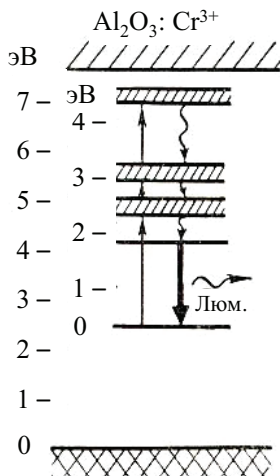


Рис. 12.3. Схема возбуждения фотолюминесценции примесного иона  $\text{Cr}^{3+}$  в корунде

Фотолюминесценция характеризуется спектром возбуждения. Он указывает на то, что для возбуждения люминесценции на конкретном оптическом переходе определенного ЦЛ требуется возбуждающее излучение с определенной длиной волны, а использование излучения с другой длиной волны не приведет к возбуждению люминесценции. Из этого следует, что ФЛ характеризуется высокой степенью селективности возбуждения, которая отображается в спектре возбуждения (рис. 12.4).

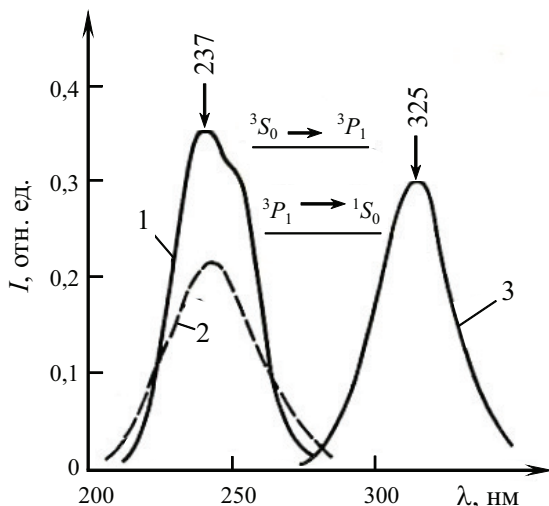


Рис. 12.4. Спектры поглощения (1), возбуждения (2) и фотолюминесценции (3) ионов  $\text{Pb}^{2+}$  в кальците

Это свойство весьма существенно при интерпретации спектральных полос люминесценции, т. е. определению типа центра люминесценции и оптического перехода в нем, в результате которого происходит люминесценция.

В случае, когда излучающим уровнем является нижнее колебательное состояние уровня возбуждения, для интенсивностей полос фотолюминесценции и поглощения выполняется закон Кирхгофа:

$$\frac{F(\nu)}{\varepsilon(\nu)} \propto F_B(\nu), \quad (12.2)$$

где  $\nu$  — волновое число,  $F(\nu)$  — спектр фотолюминесценции,  $\varepsilon(\nu)$  — спектр поглощения,  $F_B(\nu)$  — универсальная функция Кирхгофа. Позже, в 1918 году, американцем Э. Г. Кеннардом было показано, что эта функция есть спектр равновесного излучения абсолютно черного тела при температуре люминес-

цирующего образца. Отсюда вытекает, что при гауссовой форме полос поглощения и люминесценции величина Стоксового сдвига

$$\Delta\nu = \frac{hc(\delta\nu)^2}{kT}, \quad (12.3)$$

где  $\delta\nu$  — однородная ширина полосы люминесценции.

Другим положительным качеством ФЛ является то, что при оптическом возбуждении минимизировано действие побочных явлений, затрудняющих интерпретацию спектров. Это свойство используется для уточнения структуры и положения энергетических уровней ЦЛ и для измерения фононного спектра, который наиболее отчетливо проявляется при охлаждении кристаллов до криогенной температуры. В принципе возможна и передача энергии возбуждения с ЦЛ одного типа на излучательный уровень ЦЛ другого типа. В этом случае реализуется сенсibilизированная фотолюминесценция.

Способностью к фотолюминесценции обладают кристаллы, содержащие центры люминесценции, вероятность температурного тушения которых низка. К таким кристаллам относятся большинство синтетических диэлектрических кристаллов, активированных редкоземельными элементами и переходными  $3d$ -элементами. Однако в большинстве природных минералов ФЛ не возбуждается. Причиной этого является наличие в минералах тушащих примесей, которые способны поглощать люминесценцию внутри кристалла, а затем рассеивать ее в безызлучательных процессах. К тушащим люминесценцию примесям относятся, например, ионы железа, никеля и их объединения. Кроме того, не все ЦЛ обладают подходящей структурой энергетических уровней. К таковым относится целая группа ЦЛ, в основе которых находятся примесные ионы некоторых  $3d$ -элементов, например, ион  $Mn^{2+}$ , а также ЦЛ, представляющие собой электронные и дырочные центры, например тетра-

эдрические комплексы типа  $\text{SiO}_4^{4-}$ ,  $\text{AlO}_4^{5-}$  и т. п. Тем не менее из-за простоты реализации фотолюминесцентный анализ широко используется на практике.

Фотолюминесценция хорошо возбуждается длинноволновым ультрафиолетовым излучением ( $\lambda = 300\text{--}320$  нм), синим и фиолетовым светом ( $\lambda = 400\text{--}490$  нм) и реже коротковолновым ультрафиолетом ( $\lambda < 280$  нм). Лазерные источники не перекрывают весь указанный диапазон возбуждения. Поэтому широко используются источники некогерентного света — это лампы накаливания, электрогазоразрядные лампы, например, ртутные и галогенные, и лампы открытого разряда в воздухе. «Лишний» свет этих источников, не попадающий в полосу возбуждения ФЛ, мешает наблюдению и измерению люминесценции. Поэтому его убирают посредством светофильтров или спектральных приборов.

Возможности ФЛ расширяются путем возбуждения центров люминесценции через зону проводимости. Такая фотолюминесценция уже относится к рекомбинационному типу. В диэлектрических веществах для возбуждения такой ФЛ требуются источники вакуумного ультрафиолета, которые представляют собой сложные и дорогостоящие устройства. Поэтому такой способ возбуждения ФЛ в диэлектриках используется редко. Однако он широко используется для полупроводников из-за узкой ширины запрещенной зоны. В них рекомбинационная ФЛ возбуждается излучением аргоновых и ксеноновых лазеров желтого и синего диапазонов.

При повышении температуры кристаллов до комнатной и выше наблюдается существенное (в сотни раз) снижение интенсивности фотолюминесценции, а в некоторых случаях даже ее прекращение. Это явление называется температурным тушением. Оно обусловлено пересечением конфигурационных кривых основного и излучательного уровней ЦЛ в точке, энергетически удаленной от минимума энергии конфигурационной кривой излучательного уровня на величину порядка  $kT$ .

В большинстве случаев интенсивность ФЛ не слишком велика. Поэтому для ее регистрации используются чувствительные фотоприемники — фотоэлектронные умножители (ФЭУ), зачастую работающие в режиме счета фотонов. Интенсивность ФЛ сильно (в сотни раз) возрастает при охлаждении кристаллов. Поэтому образцы, как правило, охлаждают до криогенной температуры. Следует отметить, что хотя люминесцентный анализ вещества при низкой температуре представляет интерес для изучения его структуры, природы самих ЦЛ и т. п., но экстраполяция результатов такого анализа на нагретое до комнатной температуры вещество может быть не вполне корректна из-за возможных фазовых превращений и изменения межатомных расстояний. Рабочая же температура большинства подвергаемых фотолюминесцентному анализу веществ, таких как сцинтилляторы, лазерные кристаллы и стекла, оптические и полупроводниковые материалы, близка именно к комнатной температуре.

### Вопросы для самоконтроля

1. Что такое термолюминесценция?
2. Какую зависимость отражают кривые термовысвечивания?
3. Где используют термолюминесценцию?
4. Что такое фотостимулированная люминесценция?
5. Что такое фотолюминесценция?
6. Что такое спектр возбуждения фотолюминесценции?



---

## 13. Рентгенолюминесценция. Катодолюминесценция

---

### Рентгенолюминесценция

**Р**ентгенолюминесценция (РЛ) по своему физическому типу относится к обширному классу рекомбинационной люминесценции. Первичным актом облучения рентгеновским излучением вещества является его ионизация. При этом из-за большой энергии кванта рентгеновского излучения в веществе образуются вторичные электроны высоких энергий, которые способны вызывать вторичную ионизацию. С энергетической точки зрения один квант характеристического излучения линии  $K_\alpha$  вольфрама ( $h\nu = 60 \text{ кэВ}$ ) эквивалентен 17 000 квантам ультрафиолетового света при  $\lambda = 365 \text{ нм}$ , который широко используется для возбуждения фотолюминесценции. Поэтому, казалось бы, интенсивность РЛ должна быть значительно выше интенсивности ФЛ, фактически же интенсивности РЛ и ФЛ сравнимы. Это связано с низким коэффициентом поглощения рентгеновских лучей веществом, который приблизительно пропорционален кубу длины волны.

Поскольку возбуждение РЛ происходит посредством первоначальной ионизации вещества, то в ее спектре одновременно проявляются полосы излучения разных ЦЛ, в том числе электронных и дырочных центров. По этой причине спектр РЛ, как правило, содержит больше спектральных полос, чем

спектр ФЛ. При этом круг неорганических веществ, люминесцирующих под действием рентгеновского излучения, шире, чем при фотовозбуждении. В общем случае центры полос РЛ и ФЛ для одних и тех же центров люминесценции совпадают, но бывают и исключения. Кроме того, в спектральных полосах РЛ практически отсутствует тонкая структура даже при охлаждении образцов до криогенной температуры. Это касается и алмаза, у которого колебательная структура полосы  $N_3$ -центра в ФЛ наблюдается даже при комнатной температуре кристалла, а в РЛ — широкая однотипная бесструктурная полоса. Это свойство РЛ используется в системах рентгенолюминесцентной сепарации алмазов из горной породы.

Для возбуждения РЛ используются электронно-рентгеновские трубки с медным, железным, кобальтовым или молибденовым анодом. Величина ускоряющего электроны напряжения варьируется обычно в пределах 30–55 кВ, а величина электронного тока — от 10 до 40 мА. Люминесцентный анализ посредством РЛ проводят при охлаждении образцов до температуры жидкого азота, хотя для РЛ температурное тушение менее существенно, чем для ФЛ. Например, интенсивность РЛ кристаллов галоидов свинца при комнатной температуре всего в 25 раз меньше, чем при температуре жидкого азота.

### **Катодолюминесценция**

Катодолюминесценция (КЛ) была обнаружена в начале 1880-х годов В. Круксом при исследовании им газового разряда в кварцевой трубке между катодом и сетчатым анодом. Им наблюдалось яркое свечение части кварцевой трубки, расположенной за анодом. В то время еще не знали о существовании электронов. Поэтому обнаруженное свечение интерпретировали как результат воздействия на материал трубки неких «катодных» лучей. Впоследствии выяснили, что эти «катодные» лучи представляют собой поток электронов, проходящих сквозь сетчатый анод. Тем не менее название люминесценции сохранилось до сих пор.

В настоящее время наиболее широко используется *стационарная* КЛ. Для ее возбуждения применяются стационарные потоки (пучки) электронов (длительностью до нескольких минут, генерируемые электронными пушками с холодным катодом при ускоряющем напряжении  $U_0 = 4...15$  кВ и токе электронов  $i_e = 0,1...1$  мкА. Под действием ускоряющего напряжения эмитируемые катодом электроны приобретают максимальную энергию

$$E_0 = e \cdot U_0 = (4 \div 15) \text{ кэВ}, \quad (13.1)$$

где  $e$  — заряд электрона. Электроны с такой энергией эффективно рассеиваются на атомах и молекулах атмосферного газа, поэтому облучение вещества осуществляют в вакууме при остаточном давлении газа не выше  $10^{-1}...10^{-3}$  Па. На поверхности образца электронный пучок фокусируют в пятно диаметром  $1...50$  мкм, регулируя плотность тока  $j_e$  от  $10^{-2}$  до  $10^2$  А/см<sup>2</sup>.

Процесс возбуждения стационарной КЛ упрощенно представляется следующим образом. Первичный электрон, генерируемый электронной пушкой, попадая в вещество, расходует свою энергию на его ионизацию, создавая каскад вторичных электронов (электронно-дырочных пар), скорость генерации которых

$$G = \frac{E_0 \cdot j_e}{e \cdot d_e \cdot \varepsilon_i}. \quad (13.2)$$

Здесь  $d_e$  — глубина проникновения первичных электронов в вещество,  $\varepsilon_i$  — средняя энергия ионизации. В случае диэлектриков и полупроводников  $\varepsilon_i = 2,8 \cdot E_g + M$  является энергией образования электронно-дырочной пары. Коэффициент  $M$  ( $0 < M < 1$  эВ) зависит от материала образца, но не зависит от энергии падающих электронов. Значение  $M$  для большинства веществ не известно, поэтому при расчетах часто пользуются более простым эмпирическим выражением для  $\varepsilon_i \approx 3E_g$ , где  $E_g$  — ширина запрещенной зоны.

Возбуждение люминесценции, а также нагрев вещества происходят в последующих актах преобразования энергии вторичных электронов. Часть вторичных электронов вырывается с поверхности образца и не участвует непосредственно в процессах возбуждения. Однако их роль велика, т. к. в условиях вакуума без покидающих поверхность электронов наблюдение стационарной КЛ невозможно. Это связано с тем, что бомбардируемая первичными электронами поверхность образца-диэлектрика заряжается отрицательно. Накопившийся заряд начинает отталкивать первичные электроны, и появившееся вначале свечение гаснет. Такое явление стабильно наблюдается при энергии первичных электронов  $E_0 < 1$  кэВ. С повышением  $E_0$  число вторичных электронов, покидающих образец, становится равным или большим числа первичных. Эти вторичные электроны «отсасываются» ускоряющим электродом электронной пушки, препятствуя образованию на поверхности образца отрицательного заряда и электрического потенциала, запирающего поток первичных электронов. При динамическом равновесии между потоками первичных и удаляемых от поверхности образца вторичных электронов реализуется стационарный поток мощности возбуждения. При этом энергетическая яркость ( $B_e$ ) катодолюминесценции и интенсивности спектральных полос ( $I_n$ ) в общем случае изменяются пропорционально потоку мощности первичных электронов ( $P_e$ ):

$$B_e, I_n \sim P_e = U_0 \cdot j_e = \frac{E_0 \cdot j_e}{e} \text{ Вт/см}^2. \quad (13.3)$$

(В этой формуле деление на заряд электронов  $e$  не производится, если энергия электрона измеряется в [эВ]). Наиболее строгая пропорциональность соблюдается для плотности тока пучка. Зависимость  $B_e$  и  $I_n$  от ускоряющего напряжения (энергии электронов) сложнее — линейная зависимость наблюдается при коэффициенте вторичной эмиссии, равном единице, а вблизи порогов динамического равновесия наблюдаются отклоне-

ния от линейности. При малой энергии электронов (нижний порог)  $B_e$  и  $I_n$  растут медленнее, чем  $E_0$ , а вблизи верхнего порога  $E_0$  появляется тенденция к насыщению. Верхняя граница энергии первичных электронов, ниже которой такой режим функционирует, для разных веществ разный, но не превышает 8–15 кэВ. Это ограничение обусловлено тем, что образующиеся на большой глубине вторичные электроны не могут достигнуть поверхности образца и покинуть ее.

Глубина проникновения ( $d_e$ ) в вещество электронов с энергией меньше 100 кэВ удовлетворительно определяется законом Томсона — Виддингтона:

$$d_e \approx \frac{E_0^2}{b}, \quad (13.4)$$

где  $E_0$  — в электронвольтах,  $b = \text{const}$  для каждого вещества. Для вещества средней плотности  $\rho = 3\text{--}4 \text{ г/см}^3$  коэффициент  $b \approx 1,5 \cdot 10^{12} \text{ эВ}^2/\text{см}$ . При энергии первичных электронов  $4 \leq E_0 \leq 15 \text{ кэВ}$   $d_e = 0,1\text{--}1,5 \text{ мкм}$ . В слое вещества толщиной  $d_e$  создается огромная плотность возбуждения, которая обеспечивает относительно высокую яркость катодолюминесценции и отток из образца части энергии электронного пучка в виде оптического и рентгеновского излучений. Однако большая часть энергии электронного пучка превращается в тепловую энергию, которая способна разогреть облучаемый объем вещества до критической температуры существования самого вещества. Действительно, передача тепловой энергии в неравномерно нагретом однородном изотропном твердом теле описывается уравнением Фурье (уравнение теплопроводности):

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{K}{c_p \cdot \rho} \cdot \Delta T + \frac{q_v}{c_p \cdot \rho}, \quad (13.5)$$

здесь  $T$  — температура,  $\Delta$  — дифференциальный оператор Лапласа,  $K$ ,  $c_p$  и  $\rho$  — коэффициент теплопроводности, удель-

ная теплоемкость и плотность вещества соответственно,  $q_v \approx a_T \cdot E_0 \cdot j_e / e \cdot d_e = 10^7 \dots 10^{10}$  Вт/см<sup>3</sup> — количество тепла, создаваемого электронным пучком в единице объема тела за единицу времени,  $a_T < 1$  — коэффициент преобразования энергии пучка в тепло. Для конкретного вещества и параметров электронного пучка уравнение (13.5) имеет точные решения. Однако мы ограничимся общей оценкой температуры облучаемого объема диэлектрического вещества средней плотности  $\rho = 3 \div 4$  г/см<sup>3</sup>. Для такого вещества произведение  $c_p \cdot \rho \approx 2 \dots 4$  Дж/(см<sup>3</sup> · К), а коэффициенты ( $K$ ) теплопроводности и ( $D$ ) диффузии тепловой энергии при  $T = 300$  К малы. Значения этих коэффициентов для полупроводников имеют порядки:  $K \approx 0,01 \dots 0,5$  Вт/см · К, а  $D \approx 10^{-3}$  см<sup>2</sup>/с и меньшие значения для диэлектриков. Поэтому в начальный промежуток времени:

$$\Delta t \leq 3\tau_T = 3d_e^2 / D \approx (10^{-7} \div 10^{-5}) c. \quad (13.6)$$

Первым членом правой части уравнения (13.5) можно пренебречь, т. к. он много меньше второго члена. При таком приближении оценка температуры облучаемого объема вещества находится из выражения

$$T - T_0 \leq \frac{U_0 \cdot j_e \cdot t}{d_e} \cdot \frac{1}{c_p \cdot \rho}, \quad (13.7)$$

полученного путем интегрирования по времени  $t$  уравнения (13.6); ( $T_0$  — начальная температура образца). Оценки показывают, что при энергии электронов пучка  $E_0 = 4 \dots 8$  кэВ, сфокусированного в пятно большого диаметра 50 мкм ( $j_e \approx 10^{-2}$  А/см<sup>2</sup>), температура облучаемого объема за время  $\Delta t$  (13.6) увеличивается на несколько десятков Кельвина, но она может повышаться в течение времени воздействия пучка из-за накопительных процессов. При таком возбуждении яркость люминесценции невелика (13.3), поэтому на практике чаще всего используются электроны с энергией 8...15 кэВ, сфокусированные в пятно ди-

аметром 1 мкм ( $j_e \approx 10^2$  А/см<sup>2</sup>). В этом случае температура облучаемого объема может достигать 1000 К. При такой температуре резко возрастает вероятность деструктивных явлений, известных в технике под терминами «утомление и выгорание катодолюминофоров». В обоих случаях тепловой режим образцов близок к стационарному, но во втором случае этот режим зачастую сопровождается стационарным испарением вещества.

Из-за сильного теплового воздействия спектр катодолюминесценции непрерывно изменяется в течение времени наблюдения. Изменения в спектре обусловлены не только нагревом и модификацией облучаемой зоны вещества во время облучения, но и изменением примесного состава облучаемой зоны вещества, являющегося следствием испарения поверхностных слоев. Высокая чувствительность люминесценции к примесям и другим дефектам структуры вещества, являющаяся в общем случае положительным свойством люминесценции, для стационарной КЛ оказывается негативным явлением. Это связано с тем, что дефектная структура поверхностного слоя существенно отличается от дефектной структуры внутреннего объема вещества. В частности, в узком слое толщиной 0,1–1 мкм, одинакового порядка с глубиной проникновения электронов с энергией 5–15 кэВ, сосредоточены сорбированные атмосферные атомы и молекулы, а в слое толщиной до 20 мкм имеется повышенное содержание примесных ионов. Поверхностные дефекты, особенно не свойственные внутреннему объему, сильно искажают спектральную информацию о самом веществе. Поэтому при возбуждении стационарной катодолюминесценции поверхностный слой удаляют механическим или химическим способами. Это априори приводит к нарушению внешней формы образца, что недопустимо при анализе готовых изделий, в частности драгоценных камней.

По условиям возбуждения (необходимость вакуума) стационарная КЛ не применяется к веществам с высокой упругостью пара, в частности к жидкостям. Она не возбуждается или пло-

хо возбуждается во многих аморфных средах, особенно в стеклах. Применение стационарной КЛ ограничено также нестабильностью спектра излучения.

### **Квазистационарная катодOLUMИНЕСЦЕНЦИЯ**

Очевидно, что влияние поверхностных дефектов на качество люминесцентной информации можно существенно снизить и даже полностью устранить путем увеличения глубины пробега электронов. Для этого надо увеличить их энергию (13.4). Увеличить энергию первичных электронов до 20–70 кэВ стало возможным при металлизации и заземлении облучаемой поверхности образцов. Этот прием обеспечил устойчивый сток избыточного отрицательного электрического заряда, ликвидировал условия формирования запирающего потенциала, препятствующего проникновению первичных электронов в вещество, и обеспечил режим возбуждения, близкий к стационарному. Однако стационарность в данном случае обеспечивается не эмиссией вторичных электронов с поверхности, а оттоком избыточного заряда из образца через токопроводящее покрытие.

При энергии первичных электронов 20–70 кэВ толщина возбуждаемого слоя вещества достигает значения  $d_e = 3...30$  мкм (13.4), которое на один-два порядка больше, чем в случае стационарной КЛ. Вместе с этим увеличивается и характерное время диффузии тепловой энергии из возбуждаемого объема вещества до  $\tau_T \approx 10^{-4} \div 10^{-3}$  с (13.6). Это означает, что при длительном возбуждении (типичном для стационарной КЛ) существенно возрастает тепловая нагрузка на облучаемый объем. Для ее снижения используется импульсный (длительность импульса — 1–10 мс) и модулированный (частота модуляции — 100–300 Гц) электронные потоки с плотностью тока на поверхности образца  $j_e = 0,1...1$  А/см<sup>2</sup>. Такие потоки генерируются электронными пушками с горячим катодом. В этом случае реализуется квазистационарный тепловой режим облучения вещества. Однако и в этом режиме температура облучаемого объема



вещества может достигать высокого значения — до 100 К и более (13.7). Это означает, что и при таком режиме возбуждения не исключена вероятность деструкции и модификации вещества в облучаемом объеме и, как следствие, искажение люминесцентной информации. Для ослабления действия этих эффектов образцы принудительно охлаждают, помещая их в криостат с температурой жидкого азота.

Возникающая при таком возбуждении катодолюминесценция отличается от стационарной КЛ. В литературе эта люминесценция получила название *импульсная* и *модулированная катодолюминесценция* соответственно. Однако в связи с большой длительностью импульса возбуждения, в течение которого успевает установиться квазистационарный тепловой режим, ее логично назвать *квазистационарной* КЛ. Ее яркость сравнима с яркостью стационарной КЛ (13.3).

По сравнению со стационарной КЛ квазистационарная КЛ обладает рядом преимуществ. К ним относятся: снижение тепловой нагрузки на образец, снижение влияния поверхностных дефектов на качество спектральной информации и, как следствие, повышенная стабильность спектра, особенно внутрицентральной люминесценции.

Эти преимущества были достигнуты за счет усложнения практической реализации квазистационарной КЛ. Во-первых, повысились требования к вакууму, потому что электронные пушки с горячим катодом эффективно работают при остаточном давлении газа не больше  $10^{-3}$  Па. Во-вторых, возникли сложности с охлаждением образцов. В-третьих, усложнился процесс подготовки пробы для анализа, который включает в себя не только полировку, но и металлизацию (обычно золотом) облучаемой поверхности образцов. Высокий вакуум и необходимость металлизации поверхности исключают возможность анализа жидких сред посредством квазистационарной КЛ. Непрозрачность металлического покрытия допускает регистрировать только излучение, прошедшее сквозь толщу ве-

щества. При этом возможно искажение спектральной информации, например из-за самопоглощения, что приводит к снижению качества анализа. Поэтому используются тонкие образцы.

В общем случае анализ вещества, проводимый посредством и стационарной, и квазистационарной КЛ, является заведомо разрушающим, т. к. для его осуществления необходимо удалять поверхностный слой вещества. Для КЛ остается актуальной проблема «утомления и выгорания» образцов, проявляющаяся в виде изменения спектра излучения во время действия электронного потока и деградации вещества. Эти негативные факторы являются основными причинами того, что катодолюминесценция на практике используется в значительно меньшей степени, чем фотолюминесценция и рентгенолюминесценция.

### Вопросы для самоконтроля

1. Что такое рентгенолюминесценция?
2. Какое отличие между спектрами рентгено- и фотолюминесценции?
3. Что такое катодолюминесценция?
4. Чем отличаются стационарная и квазистационарная катодолюминесценция?

---

## 14. Импульсная катодолюминесценция

---

При рассмотрении особенностей люминесценции, классифицируемой как по физическому признаку, так и по виду ее возбуждения, мы ограничивались представлением кристаллических зон их границами: потолком валентной зоны  $E_v$  и дном зоны проводимости  $E_c$ . Такое ограничение правомочно для тех видов возбуждения, которые мы рассмотрели ранее. Действительно, концентрация электронов в зоне проводимости и дырок в валентной зоне, образующихся за счет ионизации вещества источником возбуждения люминесценции, из-за относительно низкой плотности мощности возбуждения невелика. Хотя при ионизации эти электроны и дырки могут попадать на любые уровни кристаллических зон, но они быстро термолизируются, т. е. электроны «опускаются» на дно зоны проводимости, а дырки «поднимаются» к потолку валентной зоны. Характерное время этого процесса составляет  $\tau_{ee} \approx 10^{-14}$  с, которое много меньше характерных времен излучательных процессов —  $\tau_r \approx 10^{-8}$  с.

В более общем случае энергетическая структура реально-го твердого тела диэлектрика и возможные оптические переходы приведены на рис. 14.1. На схеме учтено, что валентная зона и зона проводимости могут состоять из двух и более подзон (на схеме указано по две подзоны), разделенных локальными зонами запрещенных энергий. Такая ситуация может воз-

никать за счет спин-орбитального взаимодействия или в том случае, когда зоны образуют электроны атомов разного типа. Горизонтальными линиями в зонах обозначены энергетические уровни, количество которых в каждой зоне равно  $2N$ , где  $N$  — число обобществленных электронов в кристалле, образующих данную зону. Между валентной зоной и зоной проводимости располагается основная запрещенная зона шириной  $E_g = E_c - E_v$ , в которой располагаются локальные уровни экситонов, доноров, акцепторов, центров люминесценции и поглощения.

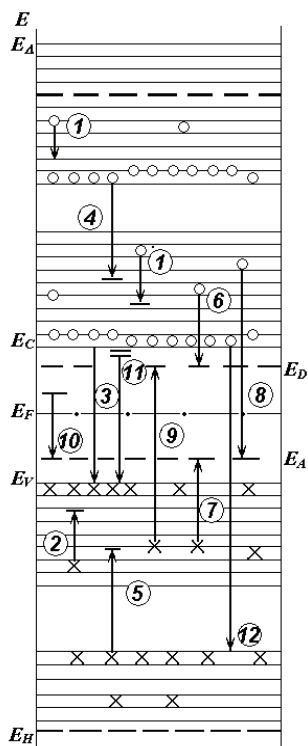


Рис. 14.1. Схема энергетических зон, локальных уровней и оптических переходов в кристалле

Как видно из схемы, между энергетическими зонами и локальными уровнями возможны оптические переходы разного типа. В соответствии с ними люминесценцию классифицируют еще на три физических типа — это фундаментальная, структурно-чувствительная и внутрицентровая. К фундаментальной относится люминесценция, которая возникает на оптических переходах между энергетическими уровнями кристаллических зон (рис. 14.1, стрелки 1–5, 11–12). Структурно-чувствительная люминесценция возникает на оптических переходах между кристаллическими зонами и локальными уровнями структурных дефектов (рис. 14.1, стрелки 6–9), а внутрицентровая — на переходах между локальными уровнями центра люминесценции без прямого участия кристаллических зон (рис. 14.1, стрелка 10). В свою очередь, фундаментальная люминесценция включает в себя (в соответствии со стрелками рис. 14.1): внутризонную электронную (1), внутризонную дырочную (2), рекомбинационную (3), межзонную рекомбинационную (12), межзонную электронную (4), межзонную дырочную (5) и экситонную (11). Рассмотренными нами методами возбуждаются структурно-чувствительная и внутрицентровая люминесценции, а из фундаментальной только два вида — рекомбинационная (3) и экситонная (11) люминесценции. Для возбуждения остальных видов фундаментальной люминесценции необходима более высокая плотность мощности ионизации — такая, чтобы на фоне быстрых безызлучательных переходов электронов и дырок внутри соответствующих кристаллических зон стали заметными излучательные переходы. Для этой цели наиболее подходящими являются сильноточные электронные пучки с плотностью пиковой мощности более  $1 \text{ МВт/см}^2$ . Люминесценция, возбуждаемая такими пучками, называется импульсной катодолюминесценцией (ИКЛ).

Такие электронные пучки для возбуждения фундаментальной люминесценции впервые были применены Д. И. Вайсбурдом в 1972 году. При таком воздействии в веществе-диэлектрике образуется электронно-дырочная плазма с концентрацией

электронно-дырочных пар (ЭДП) на уровне  $n_{eh} = 10^{18} \dots 10^{20} \text{ см}^{-3}$ . Во время существования этой плазмы электропроводность диэлектриков повышается в  $10^{11} \dots 10^{15}$  раз до  $10^{-5} \dots 10^{-1} (\text{Ом} \cdot \text{см})^{-1}$  и становится сравнимой с электропроводностью металлических сплавов. Кроме того, наличие плазмы способствует хрупкому разрушению щелочно-галогидных кристаллов. Электронно-дырочная плазма является диссипативной системой. Она находится в контакте с двумя системами, обеспечивающими источник и сток энергии и частиц. Главным источником частиц и энергии являются первичные и вторичные электроны с энергией больше  $E_{\Delta} \approx E_g$  (см. рис. 14.1). Сток частиц из плазмы осуществляется посредством электрического тока на заземленные конструкции, с которыми контактирует облучаемое вещество, нейтрализации током положительных ионов окружающего газа, захвата частиц ловушками и за счет рекомбинации противоположно заряженных частиц. Сток (релаксация) энергии осуществляется посредством излучения фотонов, генерации фононов, образования центров окраски и других дефектов. У электронно-дырочной плазмы нет равновесных состояний, поэтому после отключения источника она быстро распадается.

Импульсная катодолюминесценция, по существу, является нестационарной модификацией катодолюминесценции. Она возбуждается при облучении вещества электронными пучками с энергией электронов свыше 100 кэВ. Глубина проникновения таких электронов в вещество плотностью  $3\text{--}5 \text{ г/см}^3$  составляет несколько десятков и даже сотен микрометров. Возникающие на такой глубине вторичные электроны не могут достигнуть поверхности и покинуть облучаемый образец. Поэтому на облучаемой поверхности образца-диэлектрика, находящегося в вакууме, создается отрицательный заряд, нарастающий по экспоненциальному закону:

$$q = q_0 \left( 1 - e^{-\frac{t}{\tau_v}} \right), \quad (14.1)$$

где  $q_0$  — полный заряд электронов пучка,  $\tau_v = U_0 C / i = 2\epsilon\epsilon_0 U_0 / j_{e0} r_0$  — характерное время заряда емкости  $C = 2\pi r_0 \epsilon\epsilon_0$ , облучаемой поверхности образца полусферической формы радиусом  $r_0$  и диэлектрической проницаемостью  $\epsilon$  при ускоряющем потенциале  $U_0$ . К моменту времени, приблизительно равному  $3\tau_v$ , отрицательный потенциал на поверхности образца достигает величины ускоряющего потенциала и электронный пучок запирается, т. е. не проходит на образец. Величина этого времени при плотности электронного тока порядка  $100 \text{ А/см}^2$  составляет несколько наносекунд, т. е. при облучении образцов-диэлектриков в вакууме импульсная катодолюминесценция возбуждается в течение очень короткого промежутка времени в отсутствие динамического равновесия между числом инжектируемых в вещество электронов и покидающих его вторичных электронов. При облучении образцов в воздухе часть избыточного заряда на его поверхности нейтрализуется ионами воздуха. При заземлении образца за счет наведенной пучком электронов электропроводности часть заряда стекает на заземляющие конструкции. В этих двух случаях промежутки времени инжекции электронного пучка в образец существенно увеличивается.

*Внутризонная электронная импульсная катодолюминесценция* (рис. 14.1, стрелка 1) была обнаружена Д. И. Вайсбурдом в 1972 году в щелочно-галоидных кристаллах. По физическим признакам обнаруженная люминесценция разительно отличалась от ранее известных видов, поэтому сначала была названа плазменной радиоломинесценцией. Ее спектр представляет собой гладкую кривую (рис. 14.2, а), ограниченную с коротковолновой стороны краем фундаментального поглощения. Слабовыраженные особенности спектра обусловлены экситонным излучением и абсорбцией света центрами окраски. С ростом температуры в интервале 77–970 К экситонная люминесценция постепенно исчезает, многократно уменьшается абсорбция света центрами окраски и сдвигается край фундаментального поглощения в длинноволновую сторону. При этом спектральный

выход люминесценции в области прозрачности кристалла, поликристалла и расплава не меняется. В остальном спектр не зависит от структурных дефектов. Интенсивность люминесценции пропорциональна концентрации электронно-дырочных пар.

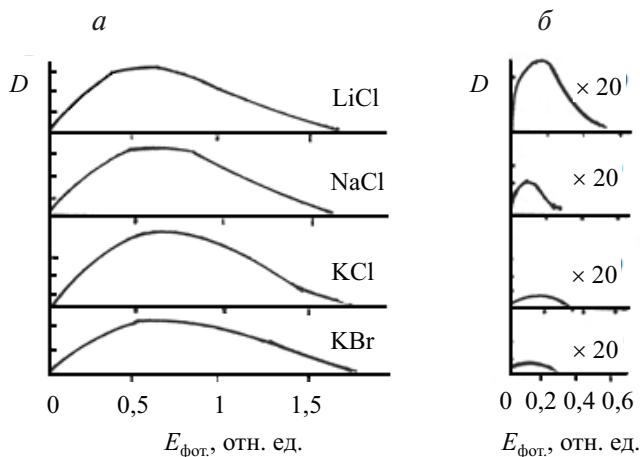


Рис. 14.2. Спектры внутризонной электронной (а) и дырочной (б) люминесценции щелочно-галогидных кристаллов

Экспериментально показано, что время послесвечения электронной внутризонной люминесценции не больше  $10^{-12}$  с, а средний квантовый выход — число фотонов, отнесенное к энергии образования одной электронно-дырочной пары, составляет  $5 \cdot 10^{-5} \text{ эВ}^{-1}$ . Относительно низкий квантовый выход обусловлен сильной конкуренцией безызлучательных процессов релаксации энергии «горячих» электронов во взаимодействиях с фононами.

*Внутризонная дырочная люминесценция* (на рис. 14.1, стрелка 2) оказалась в 20–50 раз слабее электронной (рис. 14.2, б). Позже в щелочногалогидных кристаллах и в галогидных кристаллах щелочноземельных элементов были обнаружены меж-



зонные электронная и дырочная люминесценции (рис. 14.1, стрелки 4 и 5).

Исследования структурно-чувствительной и внутрицентральной ИКЛ, впервые проведенные в Институте электрофизики УрО РАН В. И. Соломоновым, позволили обнаружить новый физический вид излучения — примесное рекомбинационное излучение, возникающее в результате излучательного захвата электронно-дырочных пар центрами люминесценции (ЦЛ). Кроме того, были обнаружены существенные отличия спектральных, энергетических и кинетических параметров ИКЛ от соответствующих параметров люминесценции, возбуждаемой другими известными способами. Наиболее важными из них являются следующие: 1) высокая яркость люминесценции, особенно внутрицентрального излучения; 2) свечение слоя вещества большой толщины — 1–1,5 мм; 3) проявление тонкой структуры в полосах краевого и внутрицентрального излучения при комнатной температуре образцов; 4) специфическая кинетика всех видов излучения; 5) широкий диапазон содержания ЦЛ, внутри которого возбуждается внутрицентровая люминесценция.

Сравнение интенсивностей внутрицентральной люминесценции ( $I_{\text{икл}}$ ), возбуждаемой электронным пучком с  $E_0 = 180$  кэВ,  $j_e = 700$  А/см<sup>2</sup> и  $t_e = 2$  нс при комнатной температуре образцов, и рентгенолюминесценции ( $I_{\text{рл}}$ ) тех же, но охлажденных до 80 К образцов, возбуждаемой на установке УРС–55 при напряжении на рентгеновской трубке 50 кВ и токе 10 мА, показало, что их отношение достигает значения  $I_{\text{икл}}/I_{\text{рл}} = 10^5 \dots 10^6$ . Очень высокая яркость рекомбинационной и внутрицентральной люминесценций позволяет использовать в люминесцентных исследованиях наряду с традиционными ФЭУ и сканирующими монохроматорами менее чувствительные многоканальные фотоприемники на базе ПЗС-линеек, совмещенные со спектрографом. В отличие от ФЭУ, измеряющих текущую интенсивность  $I(\lambda, t)$ , фотоприемники на базе ПЗС-линеек, как и фотопленки, регистрируют интегральную по времени интенсивность:

$$I(\lambda_i) = \int_{T_0}^{T_c} I(\lambda_i, t) dt, \quad (14.2)$$

где  $T_0$  и  $T_c$  — начало и конец интегрирования, которые можно задавать извне при использовании оптического затвора или путем изменения экспозиции ПЗС-линейки. Поскольку интеграл (14.2) отражает плотность фотонов на полосе при  $\lambda_i$ , то использование интегрирующих фотоприемников дает качественно новую информацию о полном квантовом выходе люминесценции на соответствующих полосах излучения.

Наиболее интенсивное внутрицентровое излучение наблюдается в приповерхностном слое вещества толщиной 1–1,5 мм (рис. 14.3) — на порядок большей глубины проникновения электронов пучка в вещество. Максимум интенсивности приходится на глубину порядка 0,5 мм.

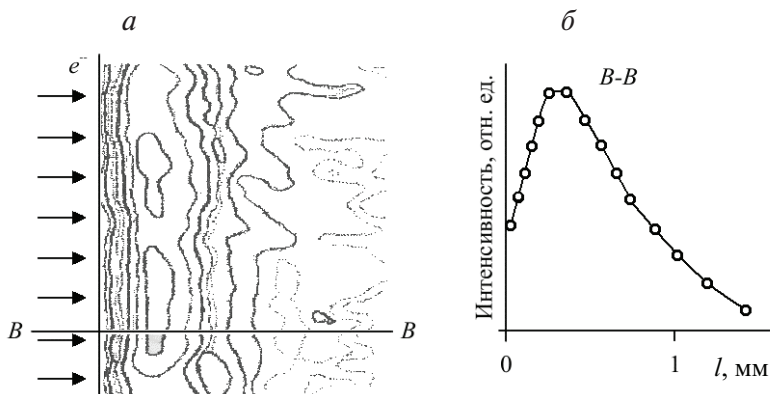


Рис. 14.3. Картина свечения (а) и распределение яркости свечения внутри кристалла исландского шпата (б) вдоль распространения электронного пучка

Яркость свечения остального объема вещества на несколько порядков слабее, и в его спектре проявляются полосы излучения, соответствующие переходам преимущественно с нижних

излучательных уровней ЦЛ. Частично это свечение обусловлено рассеянием света, исходящего из поверхностного слоя, но в нем присутствует доля люминесценции, которая возбуждается тормозным рентгеновским излучением. Эта рентгенолюминесценция легко обнаруживается при экранировке электронного пучка металлическими пластинами.

Максимум интенсивности фундаментального и примесного рекомбинационного излучения и излучения электронных и дырочных центров достигается в момент прекращения электронного пучка. Его величина слабо зависит от длительности электронного пучка. Далее следует спад интенсивности. Для рекомбинационного излучения обоих типов сначала наблюдается быстрый спад, хорошо описываемый квадратичной гиперболой, переходящий в более медленный экспоненциальный спад. Для излучения электронных и дырочных центров быстрый спад не описывается квадратичной гиперболой, но для каждого центра скорость этого спада различна. После него следует медленный экспоненциальный спад с характерным временем, одинаковым для всех центров. Причем это время приблизительно в два раза больше характерного времени экспоненциального спада рекомбинационного излучения.

Внутрицентровая люминесценция характеризуется разгоранием. Максимум ее интенсивности достигается через на 1–3 мкс после прекращения электронного пучка, и она полностью доминирует в спектре в дальнем послесвечении. Для ряда ЦЛ с долгоживущими уровнями наблюдается два максимума интенсивности — один в ближнем послесвечении при  $t_{m1} \approx 1-3$  мкс, второй в дальнем послесвечении при  $t_{m2}$ , близком к времени жизни излучательного уровня. В качестве примера на рис. 14.4 приведена кинетика  $R$ -линии  $\text{Cr}^{3+}$  в рубинах, активированных различным содержанием ионов хрома. При содержании хрома менее 0,5 мас. % в кинетике  $R$ -линии имеет место один максимум интенсивности в ближнем послесвечении, а при большем содержании хрома появляется второй, зачастую более сильный, мак-

симум в дальнем послесвечении. Наличие второго максимума характерно для интеркомбинационных полос импульсной катодолюминесценции примесных ионов  $d$ - и  $f$ -элементов (например,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$  и др.). В то же время для разрешенных по спину полос люминесценции наблюдается только один максимум интенсивности в ближнем послесвечении, а ее дальнейший спад описывается экспоненциальным законом с одним и тем же (для одного кристалла) характерным временем. Это время зависит только от чистоты и типа кристалла. После второго максимума также наблюдается экспоненциальный спад, но, как правило, с большим характерным временем. Такая кинетика не наблюдается при других способах возбуждения люминесценции в твердых телах.

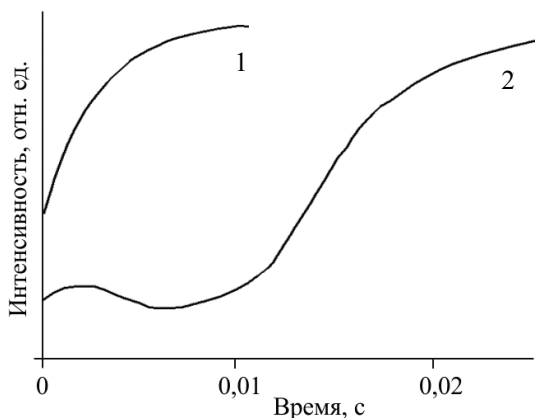


Рис. 14.4. Кинетика люминесценции иона  $\text{Cr}^{3+}$  в рубине с содержанием хрома менее 0,5 мас. % (1) и более 1 мас. % (2)

В полосах краевой люминесценции полупроводниковых кристаллов при комнатной температуре наблюдаются хорошо разрешаемые узкие полосы, обусловленные суперпозицией полос излучения экситонов, донорных и акцепторных центров и фононных повторений со стоксовыми и антистоксовыми ком-

понентами. В ближнем послесвечении тонкая структура наблюдается и в полосах внутрицентральной люминесценции (рис. 14.5).

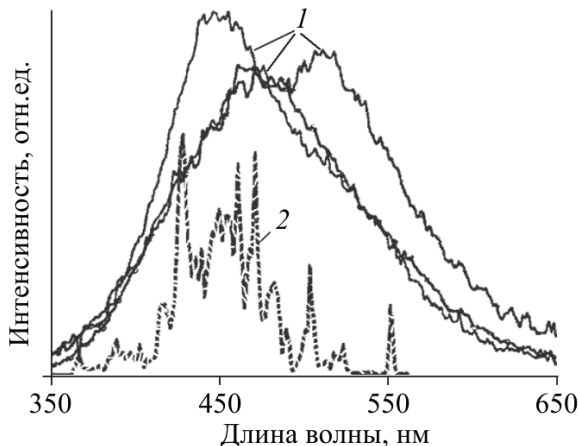


Рис. 14.5 Спектр внутрицентральной люминесценции алмазов трех типов:

1 — экспозиция 60 мс., 2 — экспозиция 1 мкс.

Следует отметить, что современные методы контроля чистоты вещества обеспечивают надежное определение примесей на уровне выше  $10^{-5}$  ат. %. При исследовании высокочистых веществ, в которых содержание примесей не превышает  $10^{-7}$  ат. %, наблюдается яркая внутрицентровая люминесценция примесного иона  $\text{Cr}^{3+}$ . В других веществах высокой чистоты проявляется яркое свечение примесных ионов  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  и др. и собственных дефектов, не приведенных в сертификатах веществ. Таким образом, нижний порог чувствительности импульсной катодолуминесценции к содержанию ряда примесей и собственных дефектов лежит ниже  $10^{-7}$  ат. % ( $< 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ).

При исследовании природных минералов, в частности корундов и александритов, обнаружена достаточно яркая внутрицентровая люминесценция при содержании примесных ЦЛ

более 5 ат. % ( $> 10^{21} \text{ см}^{-3}$ ). Эти минералы с таким содержанием примесей не люминесцируют при других способах возбуждения. При возбуждении мощным импульсным электронным пучком с ростом содержания примесей в веществе в спектре люминесценции наблюдается усиление полос взаимодействующих между собой центров, например  $Cr-Cr$ -пары, которые проявляются в виде широких структурированных полос. Элементарные центры проявляются в виде собственных полос излучения на фоне этих широких полос. Таким образом, верхний порог чувствительности импульсной катодолюминесценции к ряду примесных ЦЛ лежит выше  $10^{21} \text{ см}^{-3}$ .

Именно эти отличительные признаки делают импульсную катодолюминесценцию наиболее перспективной для люминесцентного анализа вещества, т. к. это излучение несет обширную информацию о его составе и структуре.

### Вопросы для самоконтроля

1. Что такое фундаментальная, структурно-чувствительная и внутрицентровая люминесценция?
2. Что такое импульсная катодолюминесценция?
3. Чем импульсная катодолюминесценция отличается от других видов люминесценции? В чем ее преимущества?

---

## 15. Основы спектрального анализа

---

Определения состава вещества и его структуры являются важнейшими задачами науки и особенно современного производства. Эти задачи издавна решались химическими методами, требующими больших временных затрат и безвозвратного расхода химреактивов. Необходимость увеличения скорости анализа и его удешевления привела к широкому использованию физических методов, таких как спектральный, рентгенофазовый, рентгенолюминесцентный, электронографический, масс-спектрометрический, рефрактометрический, радиоскопический, электронный парамагнитный резонанс, ядерный магнитный резонанс и т. п. Среди них особое место занимает спектральный анализ, широко используемый на практике более 100 лет. Он основан на анализе спектров испускания и поглощения атомов, молекул и твердого тела. Такой анализ использует широкий диапазон длин волн от рентгеновских до радиоволн, но наибольшее применение получил анализ в пределах оптического диапазона длин волн от 750 мкм до 10 нм. Зачастую диапазон ограничивают видимой областью, включая ближние ИК- и УФ-диапазоны.

В зависимости от физических явлений, лежащих в основе метода, различают эмиссионный, абсорбционный, комбинационный и люминесцентный спектральные анализы. По типу решаемых задач их дополнительно разделяют на изотопный,

элементный, молекулярный и структурный, а по характеру получаемых результатов — на качественный, полуколичественный и количественный.

*Эмиссионный спектральный анализ* осуществляется по спектрам испускания. Он предполагает сжигание некоторого количества пробы в электрической дуге постоянного или переменного тока, электрической или лазерной искре, в газовом пламени. При этом проба испаряется, молекулярные соединения обычно распадаются на атомы, которые возбуждаются в том же источнике энергии и дают свечение в виде линейчатого спектра. В некоторых случаях для анализа используют спектры промежуточных молекулярных соединений и радикалов, свечение которых легко обнаруживается. Посредством эмиссионного анализа определяют изотопный, элементный и частично молекулярный составы вещества. По методике измерений различают три вида эмиссионного анализа.

1. Визуальный анализ, который используют для оценки качественного и количественного содержания компонентов при наблюдении спектра излучения в видимой глазом области. Для визуализации спектра в невидимой области используются флюоресцирующие экраны и электронно-оптические преобразователи. Визуальные наблюдения спектра широко используются в металлургической промышленности. Для этого используют специальные приборы — стилоскоп (для полуколичественного анализа и сортировки сплавов) и стилометр (для количественного анализа содержания компонентов в сплаве).

2. Фотографический анализ, при котором спектр фиксируется на фотопленку или фотопластинку, а затем анализируется с помощью спектропроектора (для качественного анализа) или измеряется величина почернения с помощью микрофотометров и денситометров (для количественного анализа). При этом связь между почернением и концентрацией компонентов устанавливается градуировкой при помощи специальной системы эталонов.



3. Фотоэлектрический анализ, при котором проводят сравнение фототоков от двух фотоэлектрических приемников, обычно ФЭУ, освещаемых разными линиями аналитической пары. Результат анализа выдается в виде концентраций на шкале измерительного прибора или в цифровом виде.

В основе эмиссионного метода лежат два основных положения: 1) атомы каждого элемента и различные молекулы характеризуются определенным набором спектральных линий, и имеются достаточно полные таблицы этих линий; 2) интенсивность каждой спектральной линии зависит от концентрации атомов и молекул в плазме. Эти положения очевидны и просты, но использование их на практике, как всегда, встречает ряд затруднений.

Во-первых, спектры многих элементов, особенно переходных  $d$ - и  $f$ -элементов, обладают очень большим набором спектральных линий. При этом многие линии разных элементов располагаются близко друг к другу, т. е. проявляется эффект наложения спектральных линий разных элементов. Поэтому для анализа нужно использовать изолированные неналагающиеся линии. Для обнаружения предельно малых концентраций необходимо пользоваться наиболее интенсивными линиями, лежащими в доступной области спектра. Такие линии называются чувствительными или последними. Свое название они получили из-за того, что при уменьшении концентрации атомов они исчезают последними. К таким линиям в первую очередь относятся резонансные линии, соответствующие оптическому переходу с первого возбужденного состояния в основное, разрешенному в дипольном приближении. Однако для многих элементов эти линии лежат в ультрафиолетовой области, порой недоступной для используемых для анализа приборов. Наиболее доступные последние линии всех элементов приводятся в справочниках и таблицах спектральных линий.

Во-вторых, необходимо учитывать ряд явлений, искажающих зависимость интенсивности спектральных линий от кон-

центрации излучающих их атомов и молекул. Действительно, как было показано, интенсивность линий зависит от заселенности верхнего (излучательного) уровня оптического перехода, но последняя определяется условиями возбуждения и концентрацией атомов в основном состоянии. Кроме того, измеряемая интенсивность зависит от условий освещения входной щели спектрального прибора, чувствительности фотоприемника, условий проявления фотопленки и т. п. Все эти условия влияют на весь спектр в целом. Часть этих условий трудно контролировать, поэтому для их учета используется метод аналитической пары. В этом методе используются две спектральные линии — линия измеряемого элемента (первая линия) и линия основы вещества или элемента с заведомо известной концентрацией (вторая линия), специально вводимого в пробу, интенсивность которой  $I_0$  не зависит от содержания определяемого элемента. Вторая линия называется линией сравнения, или линией внутреннего стандарта. Ее интенсивность является мерой интенсивности линий остальных элементов. Получается, что для количественного анализа всегда выбираются две спектральные линии: линия определяемой примеси и линия внутреннего стандарта. Отношение интенсивностей этих линий  $R = I/I_0$  остается устойчивым при изменении условий возбуждения и условий регистрации спектра. Именно эти две линии и составляют аналитическую пару, а их относительная интенсивность  $R$  является мерой содержания определяемого элемента в пробе. Очевидно, что эти две линии не должны налагаться друг на друга.

В-третьих, зависимость интенсивности спектральной линии определяемого элемента от его содержания представляется кривой роста:

$$\lg I = a + b \lg(NB), \quad (15.1)$$

где  $N$  — концентрация определяемого элемента-примеси,  $B$  — коэффициент Эйнштейна в поглощении для этой линии,

$a$  и  $b$  — эмпирические коэффициенты. Из-за явлений самопоглощения характер этой кривой не линейный, но она имеет два линейных участка при малых ( $b = 1$ ) и больших ( $b = 0,5$ ) концентрациях примеси и промежуточный участок, в котором  $0,5 < b < 1$ . При условии, что концентрация  $N_0$  атомов внутреннего стандарта постоянная, для относительной интенсивности кривая роста имеет вид, подобный (15.1):

$$\lg R = a' + b \lg \left( \frac{NB}{N_0} \right), \quad (15.2)$$

в общем случае с другим эмпирическим коэффициентом  $a'$ , но одинаковым коэффициентом  $b$ . Из этих выражений следует, что относительная интенсивность линий аналитической пары зависит от концентрации атомов в плазме. Но в пробах обычно задают массовые (весовые) концентрации элементов по отношению к общей массе пробы:

$$C_0 + \sum_{i=1}^n C_i = 100 \%, \quad (15.3)$$

где  $C_0$  — массовая концентрация основы,  $C_i$  — массовые концентрации примесей, число которых равно  $n$ . Они измеряются в массовых процентах (мас. % или мас. ‰). От массовых концентраций, зная атомный вес каждого элемента-примеси  $A_i$ , легко перейти к объемным (относительным) концентрациям, которые измеряются в атомных процентах (ат. % или ат. ‰).

Напомним, что эмиссионный анализ измеряет концентрацию атомов-примесей в плазме, а не в самой пробе. Переход от измеренной концентрации атомов примеси в плазме к концентрации атомов-примесей в пробе является не совсем простой задачей. Для ее адекватного решения необходимо знать механизмы перехода вещества пробы в газообразное состояние плазмы разряда или пламени. Этот переход определяется условиями окисления поверхности пробы, диффузией вещества

пробы сквозь поверхностную пленку, летучестью отдельных элементов, силой связи элементов в кристаллической решетке и другими физико-химическими свойствами самой пробы, а также характером воздействия разряда или пламени на электроды. Поэтому заранее не стоит ожидать простой зависимости между концентрациями определяемого вещества в газообразной плазме и в твердой пробе. Однако в большом числе случаев устанавливается такой режим поступления вещества пробы в плазму, при котором осуществляется пропорциональность между концентрациями:

$$\frac{N}{N_0} = p \frac{C}{C_0}, \quad (15.4)$$

где  $p$  — постоянный коэффициент пропорциональности. Такой режим поступления вещества называется регулярным, и только в этом случае кривую роста можно записать как

$$\lg R = a'' + b \lg C. \quad (15.5)$$

Здесь эмпирический коэффициент  $a''$  отличается от соответствующих коэффициентов в (15.1) и (15.2) и зависит от условий возбуждения разряда и пламени, главным образом от их температуры и от условий выхода вещества из пробы. Эмпирический коэффициент  $b$  сохраняет свое значение, соответствующее (15.1) и (15.2), и зависит от самопоглощения в зоне разряда или пламени.

Если в спектре определяемой примеси имеется много линий, то среди них почти всегда можно выбрать линию, для которой явление самопоглощения мало, а коэффициент  $b \approx 1$ . Для такой линии зависимость относительной интенсивности от концентрации определяется начальным линейным участком кривой роста.

Кривая роста, построенная по эталонным пробам, называется градуировочной кривой. Именно эта градуировочная кривая используется для дальнейшего анализа. Наклон этой кри-

вой  $\frac{d(\lg R)}{d(\lg C)}$  называется концентрационной чувствительностью.

При регулярном поступлении вещества она равна коэффициенту  $b$ . При нерегулярном поступлении вещества концентрационная чувствительность может быть больше или меньше  $b$ :

$$\frac{d(\lg R)}{d(\lg C)} = b(n+1). \quad (15.6)$$

Здесь эмпирический коэффициент  $|n| < 1$  может быть положительным и отрицательным.

Чувствительность эмиссионного анализа одна из самых высоких среди спектральных методов анализа. Однако его точность недостаточно высока — в лучшем случае она составляет десятые доли процента, а в типичном случае — единицы и даже десятки процента. Низкая точность связана с недостаточным знанием процессов поступления вещества из пробы в плазму и процессов возбуждения атомов в плазме. Напомним, что по интенсивности излучения можно точно измерять населенность верхнего излучательного уровня оптического перехода, а связь ее с полной концентрацией атомов определяется процессами возбуждения.

*Абсорбционный анализ* осуществляется по спектрам поглощения пробы в любом агрегатном состоянии. В отличие от эмиссионного анализа в нем вещество не разлагается на атомы. Поэтому посредством абсорбционного анализа решаются задачи определения элементного и молекулярного состава пробы, а также структурного анализа молекул и твердого тела. Основой для абсорбционного анализа является зависимость коэффициента поглощения среды не только от длины волны падающего на вещество оптического излучения, но и от концентрации поглощающих это излучение частиц:

$$\chi(\lambda, C) = \alpha(\lambda)C. \quad (15.7)$$

Здесь  $\alpha(\lambda)$  — показатель поглощения света, рассчитанный на единицу концентрации поглощающего вещества и на единицу толщины его слоя. Он не зависит от концентрации вещества и интенсивности падающего света, а зависит только от его длины волны (частоты). При такой записи коэффициента поглощения закон Бугера принимает вид

$$I(\lambda, C) = I_0(\lambda) e^{-\alpha(\lambda) C l} \quad (15.8)$$

и называется законом Бугера — Ламберта — Бера. Следует заметить, что предположение о пропорциональности коэффициента поглощения концентрации (15.7) носит приближенный характер. Это приближение справедливо для газов низкого давления и растворов с малой концентрацией поглощающих примесей. При больших концентрациях начинают проявляться физико-химические процессы взаимодействия атомов и молекул. Происходит изменение их энергетических структур, и нарушается пропорциональная связь (15.7). Независимость коэффициента  $\alpha(\lambda)$  от энергии (интенсивности) светового потока выполняется для большинства веществ в широком диапазоне.

Закон Бугера — Ламберта — Бера (15.8) справедлив только для монохроматического излучения. Поэтому для проведения абсорбционного анализа необходимо знать или предварительно промерить спектр поглощения вещества. Кроме того, следует учитывать то, что интенсивности непосредственно падающего на анализируемое вещество  $i_0(\lambda) < I_0(\lambda)$  и вышедшего из него  $i(\lambda) < I(\lambda)$  излучений меньше значений, задаваемых законом Бугера. Это связано с отражением света от поверхности вещества и кюветы, в которой вещество находится, поглощением света окошками кюветы и растворителем. Поэтому одной из главных задач абсорбционного анализа является определение связи между отношениями измеряемых интенсивностей  $i(\lambda)/i_0(\lambda)$  и отношениями интенсивностей в соответствии с законом Бугера  $I(\lambda)/I_0(\lambda)$ . Эта задача решается чисто экспериментально при

помощи двух идентичных образцов разной длины, но с одинаковыми коэффициентами отражения их входных и выходных поверхностей. В этом случае отношения интенсивностей световых потоков, вышедших из разных кювет (образцов),

$$\frac{i^{(1)}}{i^{(2)}} = \frac{i_0 e^{-\alpha C \cdot l_1}}{i_0 e^{-\alpha C \cdot l_2}} = e^{-\alpha C l} = \frac{I}{I_0}, \quad (15.9)$$

где  $l = l_1 - l_2$ . При измерении поглощения растворов необходимо учитывать поглощение самого растворителя. Для этого используют две тождественные кюветы, одна из которых заполняется раствором, а другая — чистым растворителем, коэффициент поглощения которого равен  $\chi(\lambda)$ . При отсутствии химического взаимодействия между растворенным веществом и растворителем отношение интенсивностей вышедшего из кювет света составит

$$\frac{i_{\text{раствор}}}{i_{\text{растворитель}}} = \frac{i_0 e^{-\chi l} e^{-\alpha C \cdot l}}{i_0 e^{-\chi l}} = e^{-\alpha C \cdot l} = \frac{I}{I_0}. \quad (15.10)$$

В абсорбционной спектроскопии отношение  $\frac{I}{I_0} = T$  назы-

вается коэффициентом пропускания, а его десятичный логарифм, взятый со знаком минус, называется оптической плотностью  $D = -\lg T = \alpha C \cdot l$ . Величина  $1 - T$  называется коэффициентом поглощения. Концентрацию  $C$  выражают в разных единицах. Для газов и растворов ее определяют как число атомов или молекул в единице объема, обычно в кубическом сантиметре, и обозначают  $N$ , а соответствующий ей показатель поглощения обозначают  $\gamma$  и называют молекулярным. Концентрацию растворенного вещества обозначают обычно как  $C$  и измеряют числом грамм-молей в одном литре раствора. В этом случае показатель поглощения принято обозначать как  $\varepsilon$  и называть молярным. Численная связь этих величин проста:

$$\begin{aligned}\gamma N &= \varepsilon C \\ \text{или} & \\ \frac{\gamma}{\varepsilon} &= \frac{N}{C} = \frac{6,06 \cdot 10^{23}}{1000} = 6,06 \cdot 10^{20}.\end{aligned}\tag{15.11}$$

При количественном абсорбционном анализе удобно пользоваться оптической плотностью  $D(\lambda)$  из-за того, что для многокомпонентного раствора, компоненты которого не взаимодействуют друг с другом, полная оптическая плотность равна арифметической сумме оптических плотностей всех компонент. Кривые  $D(\lambda)$  зависят от толщины и концентрации раствора, но логарифмические кривые  $\lg[D(\lambda)] = \lg(C \cdot l) + \lg[\varepsilon(\lambda)]$  для одного и того же вещества сохраняют свою форму, а зависимость от  $C$  и  $l$  проявляется в перемещении кривой параллельно себе вдоль оси ординат. Обычно логарифмический тип кривых (зависимость от длины волны излучения) применяется для получения стандартных данных и отождествления вещества.

Таким образом, абсорбционный анализ основан на спектрах поглощения и законе Бугера — Ламберта — Бера. Следует иметь в виду, что на практике возможны отклонения от этого закона, которые вызываются физико-химическими и инструментальными причинами. К первой группе причин относится возможность изменения природы поглощающих частиц при растворении вещества и смещения равновесия между диссоциированными компонентами растворенных веществ. Вторая группа причин обусловлена, главным образом, монохроматичностью используемого света и разным качеством оптических кювет.

Абсорбционный количественный и качественный анализы проводят и по колебательно-вращательным спектрам молекул, расположенным в ИК-области, и по электронным спектрам атомов и молекул в видимой и УФ-областях. Структуру молекул определяют по наличию характеристических колеба-



тельных частот, соответствующих определенным атомам или группе атомов в молекуле. Чувствительность абсорбционного анализа, как правило, ниже, чем эмиссионного, но точность измерения выше, т. к. измеряется поглощение непосредственно с основного состояния частиц вещества.

*Комбинационный анализ* основан на исследовании спектров комбинационного рассеяния света и измерении интенсивностей его компонент. Спектр комбинационного рассеяния света представляет собой колебательно-вращательный спектр молекулы или колебательный спектр твердого тела, но расположенный не в ИК области, а в области длины волны возбуждающего света. Его появление обязано изменению дипольного момента молекулы или центра люминесценции, индуцированного возбуждающим светом. Величина этого момента составляет

$$|\vec{P}| = \alpha |\vec{E}|, \quad (15.12)$$

где  $|\vec{E}| = |\vec{E}_0| \cos(\omega t + \varphi)$  — модуль электрического вектора возбуждающего света циклической частоты  $\omega$  и начальной фазой колебаний  $\varphi$ ,  $\alpha$  — поляризуемость молекулы (центра люминесценции). Поляризуемость зависит от межъядерных расстояний. Поэтому при колебаниях молекул и центров люминесценции поляризуемость и дипольный момент будут изменяться, т. е. поляризуемость можно представить как функцию конфигурационных (нормальных) координат  $q_i$  атомов в молекуле или в твердом теле  $q_i = c_i \cos(\Omega_i t + \Phi_i)$ , где  $c_i$ ,  $\Omega_i$  и  $\Phi_i$  — амплитуда, циклическая частота и начальная фаза  $i$ -го нормального колебания. Разложив эту функцию в ряд Тейлора по нормальным координатам и ограничиваясь первыми двумя членами разложения, проведем тригонометрические преобразования и получим выражение для модуля индуцированного дипольного момента, зависящего от параметров нормальных колебаний:

$$\begin{aligned} |\vec{P}| = & \alpha_0 |\vec{E}_0| \cos(\omega t + \varphi) + \\ & + \frac{1}{2} |\vec{E}_0| \sum_{i=1}^n \frac{d\alpha}{dq_i} c_i \left\{ \cos[(\omega + \Omega_i)t + (\varphi + \Phi_i)] + \cos[(\omega - \Omega_i)t + (\varphi - \Phi_i)] \right\}. \end{aligned} \quad (15.13)$$

Поскольку индуцированный момент изменяется во времени, то должен наблюдаться рассеянный свет. Первый член (15.13) описывает рэлеевское рассеяние света на частоте возбуждающего излучения, а остальные члены описывают рассеяния на суммарных частотах падающего излучения и нормальных колебаний — комбинационное рассеяние. Учет последующих членов разложения дает обертоны и составные частоты, однако их вклад по интенсивности значительно меньше вклада основных частот  $\omega + \Omega_i$  и  $\omega - \Omega_i$ . Для конкретной циклической частоты  $\Omega_i$  в спектре комбинационного рассеяния проявляются две спектральные линии, располагающиеся симметрично относительно спектральной линии возбуждающего света. Измерение интенсивности и сдвига этих линий относительно возбуждающей линии позволяет получать качественную и количественную информацию о типе, концентрации и частотах нормальных колебаний молекул в газе, жидкости и твердом теле.

Молекулярный анализ по спектрам комбинационного рассеяния во многом аналогичен эмиссионному анализу. В принципе он даже проще, т. к. сложный вопрос о влиянии условий возбуждения при эмиссионном анализе не встает для комбинационного анализа. Комбинационный анализ проще и абсорбционного, проводимого по колебательно-вращательным спектрам в ИК-области, т. к. комбинационный спектр можно возбуждать в любой области, которая определяется только длиной волны возбуждающего света. Трудности комбинационного анализа связаны с низкой интенсивностью комбинационно-рассеянного света, который часто маскируется сплошным

фоном. Это обстоятельство снижает точность и чувствительность метода по сравнению с эмиссионным анализом. Применение лазерного излучения для возбуждения комбинационного спектра в значительной мере устраняет эти трудности. Основными измеряемыми характеристиками являются частоты линий комбинационного рассеяния, отсчитываемые от линии возбуждения, ширина и интенсивность отдельных компонентов спектра.

*Люминесцентный анализ* основан на исследовании спектров люминесценции твердых и жидких проб при воздействии на них электромагнитного или корпускулярного излучения. Посредством его определяется химический состав вещества, обнаруживаются различные объекты и детали, что затруднено при обычных условиях освещения и наблюдения. В последнем случае исследуемый объект смачивается люминесцирующей жидкостью, которая проникает в поры и механические дефекты объекта. При последующем возбуждении люминесценции эта жидкость ярко высвечивается в местах дефектов, проявляя их структуру и характер.

Люминесцентный анализ по ряду признаков лучше других спектральных анализов. Во-первых, его чувствительность на два-три порядка выше эмиссионного. Во-вторых, проба не атомизируется и после анализа может быть использована по прямому назначению. В-третьих, он характеризуется повышенной экспрессностью и простотой операций. С помощью этого анализа можно определять кристаллический или минеральный вид, дефектный состав, тип примесных ионов, их валентность и координационное положение в кристаллической решетке. В настоящее время наиболее хорошо разработанным и распространенным является анализ твердых и жидких тел, основанный на фотолюминесценции. Однако пока нет достаточных оснований полагать, что люминесцентный анализ является самодостаточным методом изучения конденсированных сред как цельных структур. Он требует дальнейшего развития.

Его возможности могут существенно расшириться при использовании импульсной катодолюминесценции.

Для реализации всех рассмотренных видов спектрального анализа необходимы спектральная (спектрографы, монохроматоры, светофильтры и т. п.) и фоторегистрирующая аппаратуры (фотоаппараты, ФЭУ, электронно-оптические преобразователи, многоканальные электронные приемники). Для эмиссионного и люминесцентного анализов необходимы источники возбуждения излучения, для абсорбционного и комбинационного — источники монохроматического излучения. В настоящее время для каждого из этих типов анализов имеется специальная аппаратура, включающая в себя все необходимые составляющие.

### Вопросы для самоконтроля

1. Что такое эмиссионный и абсорбционный спектральные анализы? В чем их достоинства и недостатки?
2. Что такое комбинационный анализ? В чем его достоинство и недостаток?
3. Что такое люминесцентный анализ? Перечислите его достоинства и недостатки.

---

## Библиографический список

---

1. Ельяшевич, М. А. Атомная и молекулярная спектроскопия: пособие для специалистов / М. А. Ельяшевич. — Москва : Гос. изд-во физ.-мат. лит-ры, 1962. — 892 с.
2. Ельяшевич, М. А. Атомная и молекулярная спектроскопия. Молекулярная спектроскопия : пособие для специалистов / М. А. Ельяшевич. — Москва : URSS: ЛИБРОКОМ, 2008. — 527 с. — ISBN 978-5-397-00055-0.
3. Фриш, С. Я. Оптические спектры атомов: монография / С. Я. Фриш. — Москва : Гос. изд-во физ.-мат. лит-ры, 1963. — 640 с.
4. Майер, Г. В. Квантовая химия, строение и фотоника молекул: монография / Г. В. Майер, В. И. Данилова. — Томск : Изд-во ТГУ, 1984. — 222 с.
5. Ашкрофт, Н. Физика твердого тела : учебное пособие. В 2-х т. / Н. Ашкрофт, Н. Мермин. — Москва : МИР, 1979. — 824 с.
6. Маделунг, О. Физика полупроводниковых соединений элементов III и V групп : монография / О. Маделунг. — Москва : МИР, 1967. — 477 с.
7. Марфунин, А. С. Спектроскопия, люминесценция и радиационные центры в минералах : монография / А. С. Марфунин. — Москва : Недра, 1975. — 327 с.
8. Таращан, А. Н. Люминесценция минералов : монография / А. Н. Таращан. — Киев : Наукова думка, 1978. — 296 с.

9. Каминский, А. А. Лазерные кристаллы : монография / А. А. Каминский. — Москва : Наука, 1975. — 256 с.

10. Свиридов, Д. Т. Оптические спектры ионов переходных металлов в кристаллах: монография / Д. Т. Свиридов, Р. К. Свиридова, Ю. Ф. Смирнов. — Москва : Наука, 1976. — 267 с.

11. Гурвич, А. М. Введение в физическую химию кристаллофосфоров : монография / А. М. Гурвич. — Москва : Высшая школа, 1982. — 336 с.

12. Люминесцентный анализ: учебник / отв. ред. М. А. Константинова-Шлезингер. — Москва : Гос. изд-во физ.-мат. лит-ры, 1961. — 401 с.

13. Методы спектрального анализа: учебное пособие / А. А. Бабушкин [и др.]. — Москва : Изд-во Московского ун-та, 1962. — 509 с.

14. Высокоэнергетическая электроника твердого тела: монография / Д. И. Вайсбурд [и др.]. — Новосибирск : Наука, 1982. — 227 с.

15. Соломонов, В. И. Импульсная катодолюминесценция и ее применение для анализа конденсированных веществ : монография / В. И. Соломонов, С. Г. Михайлов. — Екатеринбург : УрО РАН, 2003. — 181 с.

16. Милославский, В. К. Спектроскопия твердого тела: учебное пособие для студентов старших курсов / В. К. Милославский, Л. А. Атеев. — Харьков : ХНУ В. Н. Каразина, 2013. — 276 с. — ISBN 978-966-623-760-9.

---

# Оглавление

---

Предисловие.....	3
1. Основные модели и положения атомной спектроскопии .....	4
2. Основные виды взаимодействий в атоме. Векторная модель атома. Систематика и обозначение спектральных термов .....	18
3. Излучение и поглощение спектральных линий. Интенсивность и ширина спектральной линии .....	30
4. Атом во внешнем поле. Эффекты Зеемана и Штарка .....	46
5. Введение в молекулярную спектроскопию. Типы связей и симметрии в молекулах.....	59
6. Электронная, колебательная и вращательная энергии молекулы .....	69
7. Твердое тело. Зонная теория.....	82
8. Плазмоны. Фононы. Спектр поглощения и излучения в беспримесных кристаллах. Экситон.....	94
9. Примесные ионы в кристаллах. Основы теории кристаллического поля .....	110
10. Адиабатический потенциал. Конфигурационные кривые. Принцип Франка — Кондона.....	120

11. Поглощение света и люминесценция.....	132
12. Термолюминесценция. Фотолюминесценция.....	146
13. Рентгенолюминесценция. Катодолюминесценция.....	155
14. Импульсная катодолюминесценция.....	165
15. Основы спектрального анализа .....	177
Библиографический список .....	191



*Учебное издание*

**Соломонов** Владимир Иванович  
**Спирина** Альфия Виликовна  
**Чолах** Сеиф Османович

# **ОПТИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ АТОМОВ, МОЛЕКУЛ И ТВЕРДЫХ ТЕЛ**

Редактор О. С. Смирнова  
Корректор Н. Ф. Тофан  
Верстка Е. В. Ровнушкиной

Подписано в печать 21.09.2021. Формат 60×84 1/16.  
Бумага офсетная. Цифровая печать. Усл. печ. л. 11,4.  
Уч.-изд. л. 8,2. Тираж 30 экз. Заказ 200.

Издательство Уральского университета  
Редакционно-издательский отдел ИПЦ УрФУ  
620049, Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 5  
Тел.: 8 (343) 375-48-25, 375-46-85, 374-19-41  
E-mail: rio@urfu.ru

Отпечатано в Издательско-полиграфическом центре УрФУ  
620083, Екатеринбург, ул. Тургенева, 4  
Тел.: 8 (343) 358-93-06, 350-58-20, 350-90-13  
Факс: 8 (343) 358-93-06  
<http://print.urfu.ru>





**СОЛОМОНОВ ВЛАДИМИР ИВАНОВИЧ**

Доктор физико-математических наук, профессор УрФУ.  
Сфера научных интересов: люминесценция, спектроскопия,  
лазерная физика.



**СПИРИНА АЛЬФИЯ ВИЛИКОВНА**

Кандидат физико-математических наук.  
Сфера научных интересов: люминесценция, физика кон-  
денсированного состояния.



**ЧОЛАХ СЕИФ ОСМАНОВИЧ**

Доктор физико-математических наук, профессор УрФУ.  
Сфера научных интересов: физика твердого тела, электро-  
физика.